Die Arten der Isomerie.

Eine kritische Studie.

Habilitationsschrift

welche mit

Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Marburg

zur

Erlangung der venia docendi

am 20. Februar 1897, mittags 12 Uhr

öffentlich verteidigen wird

Karl Schaum
Dr. phil.

MARBURG a. L.
Oscar Ehrhardt's Buchdruckerei (Heinr. Bauer).
1897.

Seitdem durch die Untersuchungen von Liebig und von Wöhler unzweifelhaft nachgewiesen war, dass der Cyansäure und der Knallsäure trotz ihrer grossen Verschiedenheit im gesamten Verhalten dennoch die gleiche Zusammensetzung zugeschrieben werden muss, hat die chemische Forschung von Jahr zu Jahr die Zahl solcher, nach Berzelius' Vorschlag als isomer bezeichneter Körper ganz ausserordentlich vermehrt. Heutzutage ist dieselbe besonders dank der rastlosen Arbeiten auf dem Feld der Synthese fast ins unermessliche angewachsen. Wie nun schon eine oberflächliche Betrachtung leicht erkennen lässt, sind die Fälle der Isomerie durchaus nicht alle von der gleichen Art, sodass wir gezwungen sind, die isomeren Körper in verschiedene Gruppen einzuteilen, indem wir die dem Wesen, also auch der Ursache nach zusammengehörigen Beispiele zusammenfassen.

Nun sind aber sowohl über die Ursachen und das Wesen als auch über die sinngemässen Bezeichnungen gewisser Arten von Isomerie die Ansichten noch immer sehr geteilt, auch hat man eine ganze Anzahl von Isomeriefällen unzweifelhaft falschen Gruppen eingereiht oder wenigstens für gewisse Fälle die Unsicherheit beziehungsweise die Meinungsverschiedenheiten darüber, zu welchen Gruppen sie gehören, noch nicht zu beseitigen vermocht.

Daher mag es nicht überflüssig erscheinen, ein schon oft und ausführlich behandeltes Thema nochmals zum Gegenstand einer eingehenden Erörterung zu machen. Es soll die Aufgabe der folgenden Betrachtungen sein, durch kritische Sichtung des reichlichen Materials die noch bestehenden Unklarheiten womöglich zu beseitigen und auf diese Weise zur Klärung der Sachlage auf dem hochinteressanten Gebiete beizutragen.

Der Grundsatz, welcher bei den Besprechungen befolgt werden soll, mag in folgenden Worten Ausdruck finden:

Im Interesse einer möglichst ungezwungenen Naturerklärung ist es geboten, die wegen der Unzugänglichkeit des Gebietes auf experimentellem Weg notwendigen Voraussetzungen möglichst einfach zu gestalten. Diese Voraussetzungen dürfen erst dann erweitert resp. verlassen werden, wenn Thatsachen bekannt werden, welche sich durch jene nicht mehr erklären lassen.

Als naturgemässe Grundlage für unsere Erörterungen erscheint daher neben der Thermodynamik noch die Atom- und Molekularhypothese; während uns aber das unabweisbare Bedürfnis einer eingehenden Systematik räumlichen Betrachtungen geneigt machen muss, werden wir von den häufig in reichlichstem Mass zur Naturerklärung herangezogenen kinetischen Vorstellungen keinen Gebrauch machen.

Hinsichtlich der Theorien für die Arten der Isomerie ergiebt sich also aus dem Gesagten, dass es unsere Aufgabe sein wird, diejenigen, für deren Beibehaltung keine Notwendigkeit vorliegt, als entbehrlich auszuscheiden, und die übrigen von allen überflüssigen Komplizierungen zu befreien.

Die Arten der Isomerie stufen sich von höchster chemischer Verschiedenheit allmählich ab bis zu rein physikalischen Differenzen; während Essigsäure und Traubenzucker durchaus verschieden sind, zeigen sich Fumar- und Maleïnsäure schon verhältnismässig ähnlich; auch lässt sich letztere durch Energiezufuhr zur Umwandlung in erstere zwingen. Beim Schwefel, sowie beim Benzophenon z. B. kennen wir isomere Formen, welche sich chemisch identisch verhalten und nur durch physikalische Eigenschaften, besonders durch verschiedenen Inhalt an Energie sich unterscheiden; im allgemeinen geht die eine Form freiwillig unter Energieänderung in die andere über. Es liegt also der Gedanke nahe, eine Hauptteilung zu machen zwischen chemischer Isomerie und physikalischer Isomerie.

I. Physikalischer und chemischer Vorgang; physikalische und chemische Isomerie.

Wollen wir die Trennung zwischen physikalischer und chemischer Isomerie durchführen, so müssen wir ein Kriterium feststellen, welches uns die Zugehörigkeit eines Falles zur einen oder zur andern Gruppe scharf erkennen lässt. Ein solches zu finden, hat nun den Forschern schon viele Schwierigkeit bereitet. Lehmann z. B. ist in seiner Molekularphysik zu dem Endergebnis gelangt, dass ein solches Kriterium nicht existiere.[1]) Er glaubt nicht an die Möglichkeit einer rein physikalischen Isomerie; die Auffassung der Isomerie

1) O. Lehmann, Molekularphysik I, Leipzig 1888. (Mph.) pag. 594.

beim Schwefel als physikalische und beim Phosphor als chemische wird von ihm verworfen.[1]) Obgleich die Mehrzahl der Chemiker und Physiker den Standpunkt Lehmanns nicht teilen wird, erscheint es doch gut, auf dessen Auffassungen näher einzugehen, da dieselben mitunter in mineralogischen Werken angeführt sind. Die Betrachtungen, welche Lehmann zu seiner Ansicht bewogen haben, sind folgende:[2])

Wenn man in einer übersättigten Schwefellösung beide Formen auskrystallisieren lässt, so wird, sobald die Uebersättigung aufgehoben ist, die eine der beiden Formen von der andern völlig aufgezehrt. Nun giebt es eine Anzahl organischer Verbindungen, welche in Lösungsmitteln eine Umwandlung in Isomere erleiden. Letzterer Vorgang (z. B. die Überführung der Diazoamido- in Amidoazokörper) ist unzweifelhaft chemischer Natur, denn solange der Prozess im Gange ist, haben wir zwei Molekelarten in Lösung, wovon wir uns durch Entfernung des Lösungsmittels überzeugen können. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Schwefelformen; die Lösungen beider sind unter gleichen Bedingungen identisch; das Aufgezehrtwerden ist lediglich die Folge der verschiedenen Löslichkeit der beiden Formen.

Lehmann, welcher eine Identität des Wesens bei jenen beiden Vorgängen annimmt, muss daher die beiden Formen des Schwefels (und ähnlicher Körper) als chemisch verschieden auffassen,[3]) er hält sogar wie z. B. zwischen Schwefel und Quecksilber auch zwischen Schwefel und Schwefel eine Verbindung für möglich.[4]) Dass die beiden Formen chemisch völlig gleich reagieren, glaubt er durch die Annahme erklären zu können, „dass[5]) bei den betrachteten chemischen Reaktionen immer eine Umwandlung oder Umsetzung eintritt, ähnlich wie z. B. chemisch isomere Kohlenstoffverbindungen dieselben Verbrennungsprodukte liefern und nur bei minder intensiv verlaufenden Prozessen Unterschiede zeigen". Solche minder intensive Einwirkungen sind nun beim Schwefel nicht zu erreichen, wohl aber beim Phosphor.

Da Lehmann solche Formen, wie die beiden Modifika-

---

1) Mph. I, 603.
2) Mph. I, 595.
3) Mph. I, 601 f. 587.
4) Mph. I, 594.
5) Mph. I, 603.

tionen des Schwefels als chemisch verschieden auffasst und infolgedessen ihre Umwandlung im festen Zustand als chemischen Prozess betrachtet, kommt er zu folgender Unterscheidung zwischen chemischem und physikalischem Vorgang:[1])

„Erfolgt die Änderung der Eigenschaften eines festen Körpers, wie z. B. die Änderung der Dichte infolge der thermischen Ausdehnung stetig, so handelt es sich um eine einfache, physikalische Zustandsänderung des Körpers; ist hingegen die Änderung eine unstetige, plötzliche, so ist die Ursache eine Umsetzung des Körpers in einen andern, davon chemisch verschiedenen, es handelt sich um eine chemische Zustandsänderung."

Die sich aus dieser Definition sofort ergebende Folgerung, dass fester und flüssiger Aggregatzustand chemisch verschieden seien, wird von Lehmann thatsächlich verteidigt.[2]) Da krystallwasserhaltige Salze unter Umständen bei der Abgabe ihres Krystallwassers sich in demselben lösen,[3]) will Lehmann, der diesen Vorgang dem Schmelzprozess analog betrachtet, diesen in der gleichen Weise erklären. Er betrachtet den Schmelzfluss als eine Lösung der festen in der flüssigen Form. Er macht diese Komplizierung an Stelle der weit einfacheren Annahme, dass beim Schmelzpunkt das feste Isomere sich völlig in das flüssige umwandelt, aus dem Grund, weil die starre Form aus der geschmolzenen sich krystallisiert abscheidet[4]) und „krystallinische Ausscheidungen aus Flüssigkeiten die notwendige Bedingung voraussetzen, dass die feste Substanz in der flüssigen löslich sei". Man müsste konsequenterweise auch Dämpfe, die Krystalle absetzen, als Lösungen von festen Körpern in ihrem Dampf ansehen. Mit steigender Temperatur soll die Menge der gelösten festen Substanz abnehmen, indem sie sich in die flüssige umwandle.[5]) Für seine Theorie spräche das Dichtemaximum des Wassers bei 4°, welches dadurch bedingt sei, dass die bei absteigender Temperatur zunehmende Menge der gelösten festen Form, deren Volumen ja

1) Mph. I, 605.

2) Mph. I, 683 ff. Z. f. Kryst. I, 97 (1877). Mph. II. 413. vgl. Kopp, B. B. 17, 1114 (1884).

3) Mph. I, 683.

4) Mph. I, ibid.

5) Mph. I, 685 f.

grösser ist als das der flüssigen, die Kontraktion der flüssigen überkompensiere.

Da auch der einzige genauer untersuchte Körper, der sich dem Wasser analog verhält, dessen Volumen im festen Zustand also grösser ist als im flüssigen, nämlich das Wismut, nach den Messungen von Lüdeking[1]) gleichfalls ein Dichtemaximum zeigt, andererseits bei manchen Flüssigkeiten, deren Volumänderung beim Erstarren normal ist, ein zu rasches Zusammenziehen[2]) beobachtet ist, was nunmehr durch die immer grösser werdende Menge der gelösten spezifisch schwereren festen Modifikation bedingt ist, so spricht trotz aller Kompliziertheit mancherlei zu Gunsten der Lehmannschen Theorie. Es lässt sich auch eine ganze Reihe anderer Erscheinungen unter diesen Gesichtspunkt bringen; so erklärt Lehmann z. B. die verschiedenen Erstarrungsgeschwindigkeiten als zum Teil verursacht durch die verschiedene Schnelligkeit, mit der sich die Übersättigung in den Lösungen wiederherstellt, etc.[3]) Der Zusatz fremder Körper muss nach ihm die „Reaktionsgeschwindigkeit" herabdrücken,[4]) also auch die Erstarrungsgeschwindigkeit. Dies lässt sich auch wirklich beobachten — eine weitere Thatsache zu gunsten der Lehmannschen Auffassung. Unzweifelhaft lassen sich diese Erscheinungen aber auch ohne Zuhilfenahme seiner Ansichten leicht und sicher erklären, worauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll. Ganz entschieden beweisen all diese Betrachtungen, eine wie folgerichtig durchgeführte einleuchtende Theorie man auch auf einer nicht haltbaren Grundlage aufbauen kann. Eine solche Erfahrung muss stets daran erinnern, in allen Hypothesen nicht mehr sehen zu wollen, als ein Zweckmässigkeitsmittel, eine Hilfe für die Systematik. Dass sich trotz allem die Lehmannsche Lehre nicht allgemein haltbar erweist, mögen folgende Erörterungen zeigen.

Betrachten wir einen Körper, der im festen Zustand zwei Modifikationen besitzt, z. B. das Benzophenon, dessen Formen nach Lehmann chemisch verschieden sind. Lassen wir diese bei ihren Schmelzpunkten sich verflüssigen, so müssten wir zwei verschiedene Schmelzflüsse erhalten, ganz abgesehen

1) Wied. Ann. 34, 24 (1888).
2) Mph. I, 687.
3) Mph. I, 695 f.
4) Mph. I, 699.

davon, ob die flüssigen Modifikationen der beiden Isomeren als solche identisch sind oder nicht, denn es sollen ja in den beiden Lösungen zwei chemisch verschiedene feste Formen gelöst enthalten sein. Es hat sich aber gezeigt, dass die Schmelzflüsse der beiden Benzophenonmodifikationen völlig identisch sind. Diese Schmelzflüsse repräsentieren also nicht Lösungen fester Formen in flüssigen. Lehmann sucht diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen, dass er annimmt, der Schmelzfluss repräsentiere in einem solchen Fall „eine Mischung der Lösungen beider Modifikationen .... derart, dass bei dem höheren Erstarrungspunkt die Mischung gerade gesättigt ist in Bezug auf die stabile Modifikation und untersättigt in Bezug auf die labile, während sie beim andern Erstarrungspunkt gesättigt ist in Bezug auf die labile und übersättigt hinsichtlich der stabilen".[1])

Es geht aber bekanntlich die labile Form z. B. des Benzophenons stets freiwillig in die stabile über; erst bei einer über dem Schmelzpunkt gelegenen, daher praktisch unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zu erreichenden Temperatur würde die Umwandlung im entgegengesetzten Sinn verlaufen können. Will man die Lehmannsche Erklärung für die Schmelzflüsse annehmen, so müsste man die Voraussetzung machen, dass die stabile Form beim Schmelzpunkt teilweise sich in die labile zurückverwandele, was ausgeschlossen ist. Noch absonderlicher würden natürlich die Verhältnisse bei Körpern liegen, die drei und mehr derartige Isomere besitzen.

Wie die abnormen Erscheinungen beim Wasser, Wismut etc. zu erklären sind und ob dabei möglicherweise eine Erklärung im Sinne Lehmanns angebracht erscheinen wird, hat die künftige wissenschaftliche Forschung noch zu entscheiden.

Wir werden zunächst also die Theorie Lehmanns dahin modifizieren, dass bei dem Schmelzprozess eine Umwandlung der festen Form in eine chemisch verschiedene stattfinde, welche beim Erstarren wieder in die ursprüngliche zurückgehe.

Bei der Schmelztemperatur, die durch den äusseren Druck bestimmt wird, haben wir zwischen fester und flüssiger Phase eines Körpers ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht, wie z. B. zwischen $CaCO_3$ einerseits und CaO und CO_2 andererseits bei einer bestimmten Temperatur und der entsprechenden Dissoziationsspannung des CO_2.

1) Mph. I, 688.

An dieses Beispiel werden wir zweckmässig anknüpfen, wenn wir zu einer Trennung zwischen physikalischem und chemischem Vorgang und somit zwischen physikalischer und chemischer Isomerie gelangen wollen. Dass eine ganz scharfe Unterscheidung ausserordentlich schwer ist, hat z. B. kürzlich Nernst auseinandergesetzt.[1]) Mag sie auch in mancher Hinsicht überflüssig sein, indem ja bisweilen sowohl (nach der jetzt meist üblichen Auffassung) chemische als auch physikalische Vorgänge dem gleichen Gesetz folgen, wie bei der erwähnten Art des Gleichgewichts, so erscheint sie uns doch — besonders aus systematischen Gründen — zweckmässig.

Bei jener besprochenen Umwandlung des $CaCO_3$ in CaO und CO_2 haben wir es mit analytisch verschiedenen Molekelarten zu thun; dass wir einen solchen Vorgang als chemischen auffassen, liegt auf der Hand. Ganz analog werden wir auch andere Änderungen eines Körpers, bei welchen es sich um Bildung analytisch verschiedener Molekeln handelt, als chemischen Prozess betrachten, wie den Vorgang der Substitution, Kondensation etc. Wir kennen aber auch noch Vorgänge, welche die chemische Molekel so modifizieren, dass von einer analytischen Differenz keine Rede ist, wir aber trotzdem den Prozess als chemischen betrachten müssen. Die chemische Molekel, die Einzelmolekel ist gegeben durch das Molekulargewicht im dampfförmigen Zustand oder in verdünnten Lösungen, sowie durch die Kenntnis ihrer Konstitution. Wird nun das Molekulargewicht eines Körpers durch Dissoziation in homogene Bestandteile oder durch Polymerisation geändert, oder wird die Konstitution des Körpers eine andere, tritt also Umlagerung ein, was sich durch verändertes Verhalten den Reagenzien gegenüber zu erkennen giebt, so entstehen neue Molekelarten, der Vorgang ist ein chemischer, und da die entstandenen Körper die gleiche analytische Zusammensetzung haben, wie diejenigen, von denen wir ausgegangen sind, so liegen chemisch isomere Formen vor. Die Ursache der chemischen Isomerie beruht also auf der Verschiedenheit der chemischen Einzelmolekeln der fraglichen Körper. Diese Verschiedenheit wird sich — abgesehen von einzelnen später zu besprechenden Ausnahmen — in allen Aggregatzuständen erhalten, sodass uns das Kriterium der

1) W. Nernst, die Ziele der physikalischen Chemie. Göttingen 1896.

chemischen Isomerie darin gegeben ist, dass die isomeren Formen wie im festen, so auch im flüssigen, gelösten und dampfförmigen Aggregatzustand verschieden sind.

Wollen wir nun entscheiden, ob wir mit Lehmann den Übergang des festen in den flüssigen Aggregratzustand als chemischen Vorgang, feste und flüssige Phase also als chemisch verschieden zu betrachten haben, so müssen wir uns die Frage vorlegen, ob bei diesem Prozess die Einzelmolekel geändert wird. Diese, wenigstens in dem Sinne der oben gegebenen Definition, wird nun unzweifelhaft nicht verändert, denn feste und flüssige Form geben unter gleichen Bedingungen den gleichen Dampf und die gleichen Lösungen. Wohl aber kann man die Frage aufwerfen, ob jene chemische Molekel, deren Grösse wir aus dem Studium des Dampfes oder einer verdünnten Lösung des Körpers herleiten, auch die Einzelmolekel im festen und flüssigen Zustand repräsentiert.

Die weitgehenden Gesetzmässigkeiten, welchen die gasförmigen Körper unterworfen sind, lassen die Annahme durchaus berechtigt erscheinen, dass die Molekeln in diesem Aggregatzustand von möglichst einfacher Beschaffenheit sind. Dagegen legt der Mangel an solchen allgemein gültigen Gesetzen beim flüssigen und beim festen Zustand die Vermutung nahe, dass die Molekeln der Flüssigkeiten und der festen Körper weit komplizierterer Natur seien. Es sollen sich also die Molekeln des Gases beim Übergang in den flüssigen Zustand zu komplexen Aggregaten vereinigen und diese wiederum bei der Bildung der festen, krystallisierten (die Gleichbedeutung der Bezeichnungen „fester" und „krystallisierter" Aggregatzustand wird später begründet werden) Form zu besonders komplizierten „Krystallmolekeln" zusammentreten. Derartige Anschauungen herrschen noch ganz allgemein, obgleich wir volle Veranlassung haben, dieselben als irrig aufzugeben.

Es hat lange an Möglichkeiten der Molekulargewichtsbestimmung an flüssigen und festen Körpern gefehlt, doch sind in neuerer Zeit erfolgreiche Schritte in dieses hochinteressante Gebiet gethan worden. So haben Guye[1]) aus den kritischen Daten und der Molekularrefraktion, Ramsay[2]) und Shields[2]) aus der molekularen Oberflächenenergie Methoden zur Be-

1) Comptes rendus 112, 1257. (1891) 119, 852. (1894).
2) Phil. Trans. 1893. 662. Z. ph. Ch. 12, 431. (1893) 15, 106. (1894).

stimmung der Grösse der Flüssigkeitsmolekeln hergeleitet; und in neuster Zeit sind aufs erfolgreichste die noch vor wenigen Jahren als aussichtslos angesehenen Untersuchungen der Molekulargewichte fester Körper durch die Studien Küsters[1]) über isomorphe Mischungen in Angriff genommen worden. Die Ergebnisse Küsters fanden dann eine weitere Stütze in den Berechnungen Focks,[2]) welcher die experimentellen Daten Muthmanns[3]) verwertete.

Das Resultat all dieser hochwichtigen Untersuchungen ist nun folgendes:

Die Molekeln der Flüssigkeiten sind im allgemeinen mit denen der Gase identisch; nur in einzelnen Fällen sind sie von komplizierterem Bau und zwar bei solchen Körpern, die auch in Gasform und in verdünnten Lösungen Neigung zur Bildung komplexer Molekeln besitzen. Die Molekeln der krystallisierten Körper repräsentieren ebenfalls höchst einfache Gebilde, indem sie in den bisher untersuchten Fällen das gleiche oder das doppelte Gewicht besitzen, wie die Molekeln des betreffenden Körpers im Gaszustand.

Hieraus geht hervor, dass vor allem bei denjenigen Substanzen, deren Molekulargewicht im festen und im flüssigen Zustande das gleiche ist, jene Ansichten Lehmanns unhaltbar sind; denn von einer Lösung der festen in der flüssigen Form kann dann ebensowenig die Rede sein, als wie von einer chemischen Verschiedenheit der beiden Phasen.

Aber auch bei denjenigen Körpern, deren Mokulargewicht im festen und im flüssigen Zustand verschieden ist, gelangen wir zu dem gleichen Ergebnis.

Zu diesem Zweck müssen wir uns fragen, von welchem Gesichtspunkt aus wir die komplexen Aggregate solcher Körper zu betrachten haben. Dieselben repräsentieren Polymerisationsprodukte aus den einfachen Gasmolekeln; ein Vergleich derselben aber mit wirklich chemisch polymeren Formen zeigt uns sofort grosse Verschiedenheiten. So sind Cyanursäure und Cyansäure, Metaldehyd, Paraldehyd und Aldehyd, Ozon und Sauerstoff, und die Körper ähnlicher Gruppen befähigt, verschiedene Dämpfe oder in dem gleichen Mittel differente Lösungen zu geben, das heisst, jene Modifikationen besitzen

1) Z. ph. Ch. 17, 357 (1895).
2) B. B. 28, 2734 (1895).
3) Z. f. Kryst. 23, 368 (1894).

verschiedene Einzelmolekeln. Auch wird man solche Polymerie, wie sie zwischen N_2O_4 und NO_2, S_8 und S_2, J_2 und J vorliegt, nicht zum Vergleich heranziehen dürfen. Denn wenn auch die Dissoziation der komplexen Molekeln jener in Dämpfen und Lösungen noch komplizierte Aggregate bildenden Körper (wie besonders die Hydroxylverbindungen) sich der Dissoziation des N_2O_4, S_8, J_2 etc. anreihen lässt, so müssen wir eben aus dem Bestehen der zusammengesetzten Molekulargebilde in Dämpfen und in Lösungen schliessen, dass die Aenderung des Aggregatzustandes wesentlich andere Ursachen hat, als jene Dissoziation.

Wenn wir auch die Dissoziation bei den Hydroxylverbindungen durch die Lockerung schwacher chemischer, wohl zwischen Sauerstoffatomen wirksamer Valenzen erklären wollen, so liegt eine solche z. B. beim Naphtalin und analogen Substanzen sicher nicht vor. Die Bildung komplexer Aggregate bei derartigen Beispielen ist an den festen Zustand gebunden. Wir besitzen dafür Analoga auch bei Körpern, die aus heterogenen Komponenten zusammengesetzt sind. Bei solchen finden wir nämlich gerade so, wie bei komplexen Formen, die in identische Gebilde zerfallen, eine Abstufung der Zerlegung oder der Dissoziation von rein chemischem bis zu physikalischem Charakter, wie folgende analoge Reihen zeigen mögen:

1. Alkylschwefelsäure — Cyanursäure
2. Ammoniumchlorid — Schwefel
3. Phenantrenpikrat — Essigsäure
4. Doppelsalze — Naphtalin.

Die Körper unter 4. bilden, wie schon angedeutet, nur im krystallisierten Aggregatzustand komplexe Molekeln. Wir müssen die Bildung solcher „Krystallmolekeln“, falls sie stattfindet, als mit dem Wesen des krystallisierten Zustandes verknüpft ansehen. Eine Aufklärung über diese Verhältnisse lässt sich von der Durchbildung der Lehren Sohnke's über den Bau krystallisierter Substanzen erwarten.

Auf Grund derartiger Erwägungen ist man unzweifelhaft berechtigt anzunehmen, dass der Unterschied der Aggregatzustände nicht auf verschiedene Grösse der Molekeln zurückgeführt werden darf, sondern dass die Verschiedenheit im wesentlichen energetischer Natur ist. Beim Übergang aus der krystallisierten in die flüssige Phase verschwindet vor allen Dingen infolge der Energie-

zufuhr die *gesetzmässige Anordnung* der Molekeln; wir können daher sicherlich mit Recht die Änderung des Aggregatzustandes als physikalischen Vorgang ansehen und dürfen *feste und flüssige Form als physikalisch isomer* auffassen. Wenn die krystallographische Orientierung der Molekeln in eine *andere ebenfalls gesetzmässige* Anordnung übergehen würde, so hätten wir zwei *feste, physikalisch isomere* Formen. Ob eine derartige Naturerscheinung vorkommt, werden wir noch zu untersuchen haben.

Wollen wir auf die Gleichheit oder die Verschiedenheit der Molekulargrösse bei physikalischen Isomeren Wert legen, so können wir im ersteren Fall von physikalischer Metamerie, im andern Fall von physikalischer Polymerie sprechen. Auf diese Verhältnisse müssen wir später nochmals eingehend zurückkommen.

II. Die Arten der chemischen Isomerie.

Nachdem oben als Ursache der chemischen Isomerie die Verschiedenheit der chemischen Einzelmolekeln hingestellt worden ist, sollen jetzt die Möglichkeiten, welche eine solche herbeiführen können, kurz besprochen werden. Offenbar kann dieselbe zunächst durch verschiedene *Grösse*, sodann durch verschiedenen *Aufbau* der Molekeln bei gleicher Grösse bedingt sein. Im ersteren Fall werden wir von *chemischer Polymerie*, im zweiten Fall von *chemischer Metamerie* sprechen.

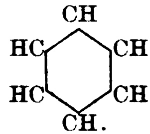
Die *Polymerie* zeigt, wie überhaupt die chemische Isomerie, in sich eine *Abstufung* von grosser zu geringer Verschiedenheit, wie folgende Tabelle zeigen möge.

1.	CH_2O **Formaldehyd**	$C_2H_4O_2$ **Essigsäure**	$C_6H_{12}O_6$ **Traubenzucker.**
2.	C_2H_2 **Acetylen**	C_6H_6 **Benzol.**	
3.	$CONH$ **Cyansäure**	$C_3O_3N_3H_3$ **Cyanursäure.**	
4.	C_2H_4O **Aldehyd**	$(C_2H_4O)_3$ **Paraldehyd.**	

Eine noch *stärkere Abstufung* zeigt die *Metamerie*; die Isomerie kann bedingt sein durch

1. **Strukturverschiedenheit, die sich von gänzlich heterogenem Aufbau bis zu geringen Differenzen abstuft, M e t a m e r i e i m w e i t e r e n S i n n e:**

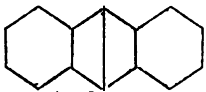
C_6H_6 : $CH \equiv C - CH_2 - C \equiv CH$
Dipropargyl

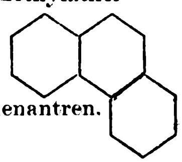


Benzol

C_2H_6O : $CH_3 - CH_2 - OH$ — Aethylalkohol; $CH_3 - O - CH_3$ — Methyläther

$C_{14}H_{10}$:

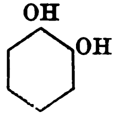

Anthracen


Phenantren.

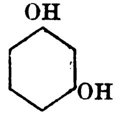
2. **verschiedene Stellung eines oder mehrerer Atome oder Atomkomplexe, S t e l l u n g s - oder O r t s i s o m e r i e:**

C_3H_7Cl : $CH_3 - CH_2 - CH_2Cl$ — Propylchlorid; $CH_3 - CHCl - CH_3$ — Isopropylchlorid

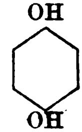
$C_6H_6O_2$:



Brenzkatechin

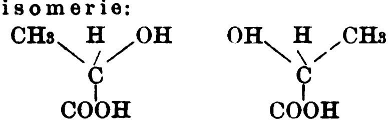


Resorcin

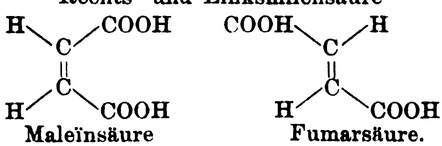


Hydrochinon

3. **lediglich geometrisch verschiedene Anordnung der Gruppen in der Molekel, g e o m e t r i s c h e I s o m e r i e, S t e r e o - oder R a u m i s o m e r i e:**



Rechts- und Linksmilchsäure



Maleïnsäure — Fumarsäure.

Letztere Art der Isomerie erhält noch oft, selbst in neuen Unterrichtswerken, die Bezeichnung: „physikalische Isomerie“, ein bei der chemischen Verschiedenheit der Formen gänzlich unzutreffender Ausdruck.

Die Teilung der geometrischen Isomerie in Isomerie infolge

1. eines asymmetrischen C-atoms,
2. einer Aethylenbindung,
3. der Bindung $C = N\diagup$,

wie sie im J a h r b u c h d e r C h e m i e eingeführt worden ist, verdient den Vorzug vor der Teilung in optische und geome-

trische Isomerie,[1]) weil erstere Art ja ebenfalls durch geometrisch verschiedene Anordnung der Atome bedingt ist.

Die eben angeführten Arten der Isomerie sind ihrem Wesen nach so allgemein bekannt, dass über dieselben zu sagen nichts erübrigt. Dagegen mögen an dieser Stelle über einzelne andere zur Erklärung gewisser Isomeriefälle gemachte Annahmen einige Worte Platz finden.

Die ziemlich verschiedenen Verbrennungswärmen der Fumar- und Maleïnsäure haben Tanatar[2]) veranlasst, zu schliessen, dass „die in Form von Atombewegung in den Molekeln vorhandene Energie beträchtlich verschieden ist". Auf dieser Voraussetzung beruht die Annahme einer Energieisomerie (auch dynamische Isomerie genannt). Tanatar sagt: „es ist auch möglich, sich einen Fall vorzustellen, wo die Isomerie nur durch die Verschiedenheit des Energieinhaltes bedingt sein würde, bei völliger Gleichheit der Verkettung, und sogar der räumlichen Anordnung der Atome". Wollten wir uns kinetischen Vorstellungen hingeben, so müssten wir annehmen, dass durch Temperatursteigerung nicht nur die Schwingungsgrösse der Molekel allein, sondern auch die intramolekularen Schwingungen erhöht werden. Dies wäre aus dem durch Temperaturerhöhung oft bedingten Zerfall der Molekeln, sowie aus dem Unterschied der Molekularwärmen von Gasen mit einfacher Molekel (Hg;Argon;) im Vergleich zu solchen mit komplizierten Molekeln alsdann mit Notwendigkeit zu schliessen. Wir hätten also zwischen heissen und kalten Molekeln derselben Substanz jene Energieisomerie.

Eine solche Annahme allein kann daher wohl kaum Isomeriefälle erklären. Ganz unzweifelhaft reichen die räumlichen Vorstellungen bei geometrischer Isomerie nicht immer aus, um das chemische Verhalten völlig zu erklären. Aber diese räumlichen Betrachtungen ermöglichen es, a priori geometrische Isomerie vorherzusagen und haben schon oft zur Entdeckung solcher geführt. Eine Energieisomerie Tanatars vermag dies nicht, ohne das chemische Verhalten besser erklären zu können. Auch beim Phosphor hat man die Isomerie in ähnlicher Weise zu erklären gesucht.[3]) Eine andere Art von dynamischer Isomerie ist von Bischoff erörtert worden. Ob-

1) Anschütz-Richter, organische Chemie (1896).

2) Ann. 273, 54 (1893).

3) Klinger-Richter, anorganische Chemie (1895).

gleich bei einer solchen Isomerie auch eine Verschiedenheit der chemischen Einzelmolekeln vorliegen würde, soll die Besprechung dieser Theorie erst später stattfinden, da sie von Bischoff zur Erklärung der physikalischen Isomerie herangezogen wird.

Es war oben gesagt worden, dass die chemische Verschiedenheit der Einzelmolekeln bei chemisch isomeren Formen eine Verschiedenheit der Körper in allen Aggregatzuständen verlangt. Ein sehr einfaches Kriterium für chemische Isomerie besteht also darin, die fraglichen Formen zu verflüssigen oder zu verdampfen und die Verschiedenheit der Produkte nachzuweisen, was natürlich auf mannichfaltige Weise geschehen kann. Am einfachsten ist es, den unterkühlten Schmelzfluss, die übersättigte Lösung und den unterkühlten Dampf der einen Form in Berührung zu bringen mit der anderen festen Form. Bei chemischer Verschiedenheit tritt keine Fortwachsung der letzteren ein; der feste isomere Körper ist jenen Aggregatzuständen des andern gegenüber völlig indifferent.

Dieses Kriterium ist aber bisweilen nicht zuverlässig; mehrere Umstände können irreführen und mögen daher im folgenden Erwähnung finden.

Häufig werden die Dämpfe isomerer, besonders polymerer Körper bei höheren Temperaturen identisch; so giebt Cyanursäure beim Destillieren Cyansäure. Auch eine geschmolzene Form kann sich in eine isomere umlagern, wie Maleïnsäure in Fumarsäure. In solchen Fällen verschafft jedoch das Studium der Lösungen leicht Aufklärung.

Aber es kommen auch Beispiele vor, in denen selbst die Lösungen wirklich chemisch isomerer Formen identisch werden. Dies ist der Fall bei den sogenannten tautomeren Körperformen.

Wir kennen eine grosse Anzahl chemischer Verbindungen, deren jede die Eigentümlichkeit besitzt, dass sie verschiedenen Reagenzien gegenüber derartig verschieden reagiert, dass man ihr zwei verschiedene Konstitutionsformeln zuschreiben kann. So wird z. B. Phloroglucin in Lösungen durch Hydroxylamin völlig in das Oxim, durch Phenylcyanat in den Carbanilsäureester übergeführt, verhält sich also einmal wie ein Triketon, das anderemal wie eine Trihydroxylverbindung.

Laar[1]) suchte diese als Tautomerie (auch als Desmotropie,

1) B. B. 18, 648 (1885) 19, 730 (1886). (Vgl. Butlerow, Ann. 189, 77. (1877).

Merotropie, Pseudomerie) bezeichnete Erscheinung dadurch zu erklären, dass er annahm, sowohl im flüssigen als im festen Zustand repräsentiere die betreffende Verbindung ein Gemisch zweier isomerer Formen, welche infolge der Leichtbeweglichkeit eines H-Atomes (etc.), das zwischen zwei Gleichgewichtslagen oszilliere, entständen; einem Reagenz sei daher in jedem Augenblick die Möglichkeit geboten, je nach seiner chemischen Natur auf die eine oder die andere Molekelform zu reagieren. Andere Forscher nahmen jedoch an, sowohl im festen als im flüssigen Zustand sei nur eine bestimmte Form vorhanden, diese könne jedoch unter dem Einfluss der Wärme oder gewisser Reagenzien eine Umwandlung in eine isomere erleiden; diese Isomere sind jedoch „nur in Verbindungen bekannt; im freien Zustand gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück".[1]) Nach anderer Auffassung sollen die freien Jonen die Atomverschiebung hervorrufen.[2])

Da man also auf chemischem Weg zu keinem unanfechtbaren Ergebnis hinsichtlich der Konstitution der fraglichen Körper kommen kann, hat man häufig versucht, dieselbe aus den physikalischen Konstanten der Körper in Lösungen oder im geschmolzenen Zustand abzuleiten. Derartige Untersuchungen, besonders die Bestimmungen der Molekularrefraktion durch Brühl[3]) und die der Molekularrotation durch Perkin,[4]) lassen nun erkennen, dass im geschmolzenen oder gelösten Zustand eines solchen Körpers nicht eine bestimmte Form, sondern beide vorhanden sind. Es bildet sich also offenbar ein Gleichgewichtszustand erster Ordnung (im homogenen System) zwischen den beiden tautomeren Formen aus.

Wir können die Tautomerie also mit dem ersten zahlengemäss verfolgten Beispiel eines derartigen Gleichgewichts, mit dem von Küster studierten Gleichgewicht[5]) zwischen dem Hexachlor-α-Keto-β-R-Penten und dem Hexachlor-α-Keto-γ-R-Penten, vergleichen. Es könnte der Einwand geltend gemacht werden, dass diese beiden Ketone bei niederer Temperatur verschiedene Schmelzflüsse und sich Rea-

1) Baeyer, B. B. 16, 2188 (1883); siehe auch Zincke, B. B. 17, 3030 (1884).

2) Goldschmidt, B. B. 23, 252 (1890).

3) J. f. pr. Ch. (II) 50, 119 (1894).

4) J. ch. Soc. 61, 800 (1892).

5) Z. ph. Ch. 18, 161 (1895).

genzien gegenüber verschieden verhaltende Lösungen geben, also nicht die Erscheinung der Tautomerie zeigen. Dieser Unterschied ist jedoch nur ein scheinbarer; die Küsterschen Ketone lagern sich auch bei tiefen Temperaturen in einander um, nur mit einer von null nicht sehr verschiedenen Geschwindigkeit. Von cr. 250° an aufwärts verläuft die wechselseitige Umwandlung so schnell, dass sie nicht mehr verfolgt werden kann; die Substanz zeigt dann gleichzeitig die Reaktion beider Ketone, und zwar verlaufen dann die Reaktionen glatt zu ende, als ob die Substanz chemisch einheitlich wäre: das Ketongemisch zeigt also bei jener Temperatur die Erscheinung der Tautomerie.

In neuster Zeit ist das Studium der Tautomerieerscheinungen ganz wesentlich durch die Untersuchungen besonders von Claisen, W. Wislicenus und Knorr gefördert worden,[1]) indem es den genannten Forschern gelang, von einer grösseren Anzahl solcher Körper, die auch bei niederen Temperaturen sich als tautomer erwiesen, beide Formen zu isolieren. Es hat sich bestätigt, wie nach den oben erwähnten Studien von Brühl, Perkin und Küster zu erwarten war, dass diese Formen beim Auflösen oder Schmelzen mehr oder weniger rasch den Gleichgewichtszustand ausbilden. Die Messungen von Brühl, Perkin und Traube zeigen,[2]) (was nach qualitativen colorimetrischen Versuchen von Wislicenus vorauszusehen war) dass das Gleichgewicht in Lösungen sich nicht momentan, sondern erst in längerer Zeit herstellt und ferner, dass das Gleichgewichtsverhältnis von dem Lösungsmittel abhängig ist, und zwar so, dass das Medium mit grösserer Dielektrizitätskonstante die stärker sauere Form begünstigt. Die Körper, welche die genannten Forscher untersucht haben, stehen also zwischen dem Phloroglucin und den Pentenketonen, indem bei ihnen das Gleichgewicht bei niederen Temperaturen langsamer, als bei jenem, aber ganz bedeutend schneller als bei letzteren eintritt.

Das Wesen der Tautomerie haben wir also von folgendem Gesichtspunkt zu betrachten.

Stehen zwei Körper A und B im Verhältnis einer reziproken Isomerie, d. h. sind sie befähigt, wechselseitig

---

1) Ann. 291, 25. 291, 147. 293, 70. (1896). Siehe auch Guthzeit, Ann. 285, 35 (1895). Hantzsch und Schultze, B. B. 29, 699 (1896).

2) Ann. 291, 137. 183. 185. 189. 217. (1896.)

in einander überzugehen, so stellt sich in ihrem Schmelzfluss sowie in geeigneten Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen den reziprok-isomeren Formen her. Bei einer bestimmten Temperatur bedarf es zur Ausbildung des Gleichgewichtszustandes einer gewissen Zeit, die von den Umwandlungsgeschwindigkeiten der Isomeren abhängig ist. Ebenso hängt natürlich von letzteren die Möglichkeit ab, ob die gesamte geschmolzene oder gelöste eine Form z. B. A durch ein Reagenz auf B während der diesem gewöhnlich gestatteten Einwirkungszeit in das Derivat von B übergeführt werden, d. h. bei der betreffenden Temperatur sich als tautomer erweisen kann. Beim Phloroglucin sind die Umwandlungsgeschwindigkeiten der isomeren Formen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr gross, bei den Pentenketonen fast null, daher zeigt das Phloroglucin bereits bei dieser Temperatur, die Ketone erst bei cr. 250° die Erscheinung der Tautomerie. Man darf hoffen, dass die nächste Zeit die Durchführung der mit Erfolg in Angriff genommenen Untersuchungen über diese hochinteressante Erscheinung bringen wird.

Um nun auf die chemische Verschiedenheit der Aggregatzustände chemisch isomerer Körper zurückzukommen, so ist aus dem Gesagten ersichtlich, dass auch das Studium der Lösungen wenigstens vom physikalischen Standpunkt aus dann irreführen kann, wenn es sich um die Herstellung eines Gleichgewichtszustandes handelt. Man verfährt, um sicher zu gehen, am besten so, dass man die Bestimmung physikalischer Konstanten in mehreren Lösungsmitteln ausführt. Da das Gleichgewichtsverhältnis in verschiedenen Flüssigkeiten nicht das gleiche ist, erhält man auf diese Weise verschiedene Werte für Molekularvolum, — refraktion etc. Das physikalische Studium der Schmelzflüsse kann bei tautomeren Körpern auch zu irrigen Resultaten führen; man darf sich in zweifelhaften Fällen natürlich nicht nur auf das Studium eines Aggregatzustandes beschränken, sondern man muss Lösungen und Schmelzflüsse auf mannichfache Weise untersuchen, in chemischer und in physikalischer Hinsicht. Hierbei ist Tautomerie, also die chemische Verschiedenheit der beiden fraglichen Körper, deren Isomerie mit dem festen Aggregatzustand scheinbar verschwindet, nicht zu übersehen. Schliesslich haben wir noch ein höchst einfaches und sicheres Kriterium: das gegenseitige Verhalten der festen Formen. Denn während chemisch Isomere im festen

Zustand völlig indifferent gegen einander sind, verhalten physikalisch Isomere sich gänzlich anders. Dies wird in einem weiteren Abschnitt eingehend besprochen werden.

Behält man dies alles im Auge, so ist ein Irrtum bei der Untersuchung, ob gewisse Formen im Verhältnis der chemischen Isomerie zu einander stehen, ausgeschlossen.

Dass etwa die Indifferenz einer festen Form gegenüber den Aggregatzuständen einer chemisch isomeren durch isomorphe Fortwachsung verschwinden könne, dürfte nur sehr selten vorkommen.

III. Die physikalische Isomerie.

Wir haben oben gesehen, dass wir feste und flüssige Phase eines Körpers als physikalisch isomer auffassen können, indem wir die Umwandlung der ersteren in letztere als im wesentlichen durch das Verschwinden der gesetzmässigen Anordnung der Molekeln im Raume verursacht ansehen müssen, wobei in einzelnen Fällen auch eine Zerlegung komplexer Gebilde stattfindet. Es war sehr wohl denkbar erschienen, dass auch zwischen festen Körperformen eine solche Isomerie auftreten kann, die alsdann auf einer verschiedenartigen gesetzmässigen Anordnung der Krystallmolekeln beruht. Je nachdem diese Molekeln bei den isomeren Formen gleiche oder verschiedene Grösse hätten, könnten wir von einer physikalischen Metamerie und von einer physikalischen Polymerie sprechen. Brauns[1]) nimmt zwei Möglichkeiten für physikalische Metamerie an, indem er dieselbe einmal durch verschiedenartige Anordnung der mit den Gasmolekeln identischen Krystallmolekeln, dann durch verschiedene Lagerung der einfachen Molekeln in gleich grossen komplizierten Aggregaten bedingt ansieht. Da wir das Wesentliche der Erscheinung in der verschiedenen Anordnung der Krystallmolekeln selbst sehen, werden wir nur zu fragen haben, ob dieselben bei den physikalisch isomeren Formen die gleiche oder verschiedene Grösse haben.

Wir müssen an Körperformen, die im Verhältnis einer solchen physikalischen Isomerie stehen, die Forderung stellen, dass die Einzelmolekeln derselben, gegeben durch

1) R. Brauns, Chemische Mineralogie, Leipzig 1896. pag. 178.

das Molekulargewicht im dampfförmigen Zustand oder in verdünnten Lösungen, identisch sind, genau wie dies bei fester und flüssiger Phase der Fall ist.

Es giebt thatsächlich eine ausserordentlich grosse Anzahl von Substanzen, die dieser Forderung entsprechen, und die Erscheinung, dass ein Körper in physikalisch verschiedenen festen Formen auftreten kann, bezeichnet man im allgemeinen als Polymorphie. Handelt es sich um Elemente, so bedient man sich der Benennung Allotropie, bei organischen Verbindungen dagegen ist die Bezeichnung „physikalische Isomerie" gebräuchlich geworden. Diese Art der Gruppierung ist jedoch höchst unzweckmässig, da einerseits zusammengehörige Beispiele mit verschiedenen Namen belegt werden, andererseits aber unter der Benennung Allotropie ganz heterogene Fälle zusammengefasst sind, wie später noch genauer gezeigt werden wird.

Im Interesse der Einfachheit und Übersichtlichkeit ist es daher wünschenswert, die zusammengehörigen Beispiele unter einem Namen zusammenzufassen, und als solcher erscheint die Bezeichnung physikalische Isomerie am zweckmässigsten, weil dieselbe den Gegensatz zur chemischen Isomerie angiebt und den Grundcharakter der Erscheinung — physikalische Verschiedenheit bei chemischer Identität — ausdrückt. Die physikalisch isomeren Formen müssen, wie gesagt, gleiche chemische Einzelmolekeln haben, und dass dies der Fall ist, beweist die zwar öfters bestrittene, aber unzweifelhaft feststehende Identität der Dämpfe[1]) und Lösungen.[2]) Die nächste Frage ist nun die: Wie verhalten sich die festen physikalisch isomeren Formen beim Übergang in den geschmolzenen Aggregatzustand oder wie verhalten sich die Schmelzflüsse physikalisch isomerer Modifikationen zu einander? Das Studium derselben hat gezeigt, dass sie ebenso wie Dämpfe und Lösungen völlig identisch sind. Wenngleich dies auch schon öfters ausgesprochen worden war,[3]) fehlte es bis jetzt an geeigneten experimentellen Daten; besonders aber lag eine grosse Anzahl von Angaben vor, die das Gegenteil behaupteten oder wenigstens vermuten liessen. Diese Lücke auszufüllen, die Irrtümer zu berichtigen, die Zweifel zu lösen, war eine wesentliche Aufgabe der vorliegenden Studie.

1) Frankenheim, citiert in Mph. I. 189.
2) Mph. I, 595. 602. 623.
3) Ostwald, Grundriss 192 (1890).

Es hat sich also ergeben, dass die **physikalische Isomerie an den festen Aggregatzustand gebunden ist.**

Diese Thatsache ist uns ein wichtiger Wegweiser, wenn wir nach der der physikalischen Isomerie zu Grunde liegenden Ursache fragen; auf die oben durch Analogieschlüsse gefundene Möglichkeit zur Erklärung derselben, sowie etwaige andere Theorien soll jedoch erst dann eingegangen werden, wenn wir das Wesen der physikalischen Isomerie in den Hauptzügen besprochen haben.

Betrachten wir zunächst die Erscheinungen am Schwefel, welche zuerst von Mitscherlich, dem Entdecker der physikalischen Isomerie, studiert worden sind. Der Schwefel krystallisiert in zwei verschiedenen Formen, als rhombischer und als monokliner Schwefel. Erwärmen wir den rhombischen Schwefel auf 96⁰, so wandelt er sich meist unter Wärmeaufnahme in den monoklinen um; beim Abkühlen wird der Vorgang wieder rückgängig; doch gelingt es unter gewissen Bedingungen sowohl den rhombischen Schwefel zu überhitzen als auch den monoklinen zu unterkühlen. In diesen Fällen befinden sich die beiden Modifikationen in einem metastabilen (oder labilen) Zustand, d. h. sie gehen mehr oder weniger rasch freiwillig unter Energieänderung in die stabile Form über. Der monokline Schwefel wandelt sich also unterhalb 96⁰ freiwillig in den rhombischen Schwefel um und zwar unter Wärmeabgabe (verhält sich also ganz wie eine unterkühlte Flüssigkeit); der rhombische Schwefel andererseits geht oberhalb 96⁰ freiwillig, und zwar unter Wärmeaufnahme, in den monoklinen über. (Ebenso würde sich ein Körper verhalten, wenn man ihn über seinen Schmelzpunkt erhitzen könnte.) Nur bei 96⁰ vermögen beide Formen zu koëxistieren, wir haben zwischen ihnen alsdann ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht, gerade wie beim Erstarrungspunkt zwischen fester und flüssiger Phase. Die Gleichgewichtstemperatur für physikalisch isomere Formen ist also dem Schmelzpunkt völlig analog; man bezeichnet dieselbe meist als Umwandlungspunkt. Die Analogie ist so gross, dass die beiden fraglichen Punkte sich mit dem Druck nach dem gleichen Gesetz ändern. Der Schmelzpunkt variiert nämlich mit dem Druck nach der Gleichung[1]

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v-v')}{\varrho}$$

1) van t'Hoff, Études de dynamique chimique (1884). W. Nernst, Th. Ch. 86; 500(1893). Reicher, Z. f. Kryst. 8. 593(1884). Lussana, Nuovo Cimento (4) I. 97 (1895).

in welcher v und v' die spezifischen Volumina der flüssigen und der festen Phase, ϱ die Schmelzwärme bezeichnen. Nach derselben Formel ändert sich die Umwandlungstemperatur, wenn v und v' die spezifischen Volumina der metastabilen und der stabilen Phase, ϱ die Umwandlungswärme bedeuten.

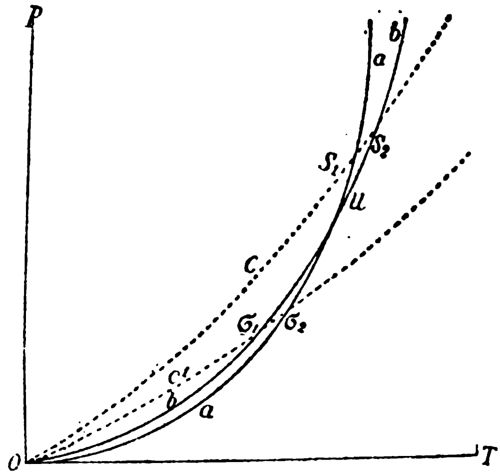
Anders, als beim Schwefel, zeigen sich nun die Erscheinungen an dem ersten genauer studierten Beispiel hierhergehöriger Körper aus der organischen Reihe, bei den von Zincke[1]) als physikalisch isomer erkannten Modifikationen des Benzophenons. Die gewöhnliche rhombische Form desselben schmilzt nämlich, ohne vorher eine Umwandlung erlitten zu haben; überhaupt ist sie in festem Zustand auf keine Weise in die metastabile Form überzuführen, die ihrerseits, unter noch näher zu erörternden Bedingungen, sich nur aus dem Schmelzfluss bildet und stets die Tendenz hat, unter Wärmeabgabe in das gewöhnliche Benzophenon überzugehen.

Während sich also beim Schwefel der Vorgang der Umwandlung als umkehrbar erwiesen hat, vermag derselbe beim Benzophenon nur in einer Richtung zu verlaufen.

Jedes der beiden betrachteten Beispiele ist für eine grosse Reihe von Körpern typisch. Die Körper vom Typus des Schwefels bezeichnet Lehmann als enantiotrop, die vom Typus des Benzophenons als monotrop. Obgleich er anfänglich dazu neigte, die Isomerie in den beiden Gruppen als auf verschiedener Ursache beruhend (Polymerie resp. Metamerie)[2]) anzusehen, vermutet er doch später,[3]) dass eine prinzipielle Verschiedenheit vielleicht nicht vorliege, wofür der Beweis erbracht sein würde, wenn es gelänge, durch Druckanwendung ein Beispiel der einen Klasse in die andere überzuführen. Da die Zugehörigkeit zur einen oder zur andern Gruppe offenbar von der Lage des Umwandlungspunktes zu den Schmelzpunkten abhängt,[4]) so wird die Anwendung von Druck eine derartige Überführung wohl möglich machen. Die Bedingungen, welche eine solche herbeiführen könnten, sind etwas verwickelter Natur, sodass sie an dieser Stelle nicht besprochen werden sollen.

Folgende kurze Betrachtungen an der Hand der beigegebenen Figur werden uns die oben erörterten Beziehungen am einfachsten erkennen lassen.

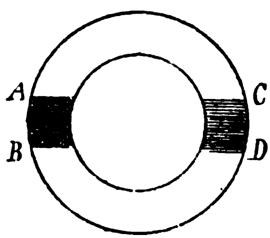
1) Ann. 159, 379. B. B. 4, 578 (1871).
2) O. Lehmann, die physikalische Isomerie. Mülhausen i. E. (1877).
3) Mph. I, 194. Vgl. Brauns, ch. M. 161 f.
4) Ostwald, Handbuch I, 948 (1891). Grundriss 169.



In der Figur seien a und b die Dampfdruckkurven zweier physikalisch isomerer fester Körper, gemessen beim Druck von 1 Atmosphäre; dieselben werden sich voraussichtlich im absoluten Nullpunkt vereinigen, weil bei demselben die freie Energie null wird. Aus demselben Grund wird sich daselbst ebenfalls die Dampfdruckkurve c (resp. c′) der verflüssigten Substanz mit ihnen treffen. Die Schnittpunkte der Kurven a und b bezeichnen den Umwandlungspunkt, die Schnittpunkte der Kurve c (resp. c′) mit den Kurven a und b die Schmelzpunkte; denn da ja Umwandlungs- resp. Schmelztemperatur die Gleichgewichtspunkte für die beiden isomeren resp. für feste und flüssige Phase repräsentieren, müssen sich bei denselben die Dampfdruckkurven der betreffenden Formen schneiden. Verläuft nun die Dampfdruckkurve der flüssigen Form derart, dass sie die Kurven der festen Modifikationen erst dann schneidet, nachdem letztere sich bereits gekreuzt haben, also wie die Kurve c in Fig. 1 bei S_1 und S_2, so ist der Umwandlungspunkt zu erreichen, und der betreffende Körper zeigt die beim Schwefel besprochenen Erscheinungen. Durchkreuzt dagegen die Dampfdruckkurve der flüssigen Phase die der festen Formen, ehe sie zur Konvergenz gekommen sind, also wie c′ in der Figur, so ist der Umwandlungspunkt nicht zu erreichen, da vorher (bei σ_1 und σ_2) Verflüssigung eintritt. In diesem Fall erhalten wir die am Benzophenon zu beobachtenden Erscheinungen.

Da bei jedem freiwillig verlaufenden Naturvorgang die freie Energie abnimmt, besitzt stets die metastabile Phase den

höheren Dampfdruck. Die theoretische Begründung hierfür wurde gegeben durch W. Thomson, sowie durch Kirchhoff, die experimentelle Bestätigung durch Ramsay, Young, W. Fischer, Ferche u. a. (s. Nernst pag. 64). Das Kurvenstück $O\sigma_2U$, welches z. B. der rhombischen Schwefelform angehört, und das Stück US_2, welches dem monoklinen Schwefel angehört, repräsentieren also den stabilen Zustand. Würden wir die Löslichkeit der beiden Schwefelformen in ein Koordinatensystem eintragen, so bekämen wir ein ganz analoges Bild; bei U würden sich auch die Löslichkeitskurven schneiden, da die freie Energie beim Umwandlungspunkt gleich ist. Es ist selbstverständlich, dass das Verhältnis der Lösungsdrucke der isomeren Formen unabhängig vom Lösungsmittel ist, dass also die metastabile Form stets die leichter lösliche sein muss. Wäre dies nicht der Fall, so könnten wir auf folgende Weise ein perpetuum mobile konstruieren:



In vorstehendem Ring sei bei A B rhombischer Schwefel, bei C D monokliner Schwefel, im oberen Teil ein Lösungsmittel, in welchem der monokline, im unteren Teil ein solches, in welchem der rhombische leichter löslich ist. Wenn nun in beiden Teilen die Lösungen in bezug auf die schwerer lösliche Form gesättigt sind, vermögen sie noch von der anderen aufzulösen, infolgedessen sie in bezug auf die erstere übersättigt werden und an der Berührungsstelle mit dieser feste Form ausscheiden; zugleich würde an der Berührungsstelle mit der andern sich immerwährend Substanz auflösen; auf diese Weise destillierte im oberen Teil beständig Schwefel von C nach A, im unteren Teil von B nach D und man könnte die Bedingungen so treffen, dass der Zustand im System stationär würde (d. h. dass in der Zeiteinheit bei B und bei C gleiche Mengen Schwefel aufgelöst würden).

Die Darstellung der metastabilen Formen ist aus den eben angestellten Betrachtungen dem Prinzip nach ersichtlich; bei

Körpern vom Typus des Schwefels hat man die Substanz bis über den Umwandlungspunkt zu erhitzen und alsdann in geeigneter Weise abzukühlen; am sichersten ist es, die geschmolzene Substanz über der Umwandlungstemperatur erstarren zu lassen und alsdann vorsichtig unter dieselbe zu bringen. Bei Körpern vom Typus Benzophenon kann man zur metastabilen Modifikation nur durch geeignetes Abkühlen des Schmelzflusses gelangen. Eine bestimmte Regel dafür zu geben, ist nicht möglich, da manchmal ein schnelles, manchmal ein langsames Abkühlen die Bildung dieser Phase zu begünstigen scheint.

Wir haben gesehen, dass Dämpfe, Lösungen und Schmelzflüsse physikalisch isomerer Formen identisch sind. Es muss also in dem Dampf, in der Lösung und in dem Schmelzfluss jeder der festen Formen jede der beiden Modifikationen fortwachsen können, falls jene Aggregatzustände für die betreffende Form unterkühlt resp. übersättigt sind. Der Versuch hat im Gegensatz zu früheren Angaben diese Forderung als erfüllt bestätigt. Hierin liegt nun ein sehr einfaches Kriterium für die Zugehörigkeit eines Isomeriefalles zur chemischen oder zur physikalischen Isomerie. Denn ein Körper verhält sich jenen Aggregatzuständen der zu ihm chemisch isomeren Form gegenüber völlig indifferent; und wenn durch Umlagerung oder Zerfall dieselben auch bei chemisch verschiedenen Individuen gleich werden und dann dieselben Einzelmolekeln enthalten, so vermag nur die zugehörige feste Form in ihnen fortzuwachsen. Handelt es sich dagegen um einen Gleichgewichtszustand in Dämpfen, Lösungen oder Schmelzflüssen, so könnte der Fall eintreten, dass diese Aggregatszustände in bezug auf beide chemisch verschiedenen Körper übersättigt resp. unterkühlt wären. Es dürfte dies wohl nur höchst selten vorkommen; und falls einmal unerwarteterweise das Studium dieser drei Zustände zu einem falschen Resultat führen sollte, so besitzen wir ein weiteres vorzügliches Kriterium, welches keinen Irrtum zulässt. Dasselbe beruht darauf, dass bei jeder Temperatur, ausser bei dem Umwandlungspunkt, von den beiden festen Formen die eine freiwillig in die andere übergehen kann, was sofort eintritt, wenn sie mit dieser berührt wird. Verhalten sich zwei Formen aber gegen einander indifferent, so sind dieselben chemisch isomer. Es muss jedoch sowohl hinsichtlich der Fortwachsung in Schmelzflüssen als auch hinsichtlich der Umwandlung fester Formen in einander einiges beachtet werden.

die innere Reibung bereits sehr gross ist, so wird infolge der Starrheit des Systems die Fortwachsungsgeschwindigkeit einer festen Form so gering werden, dass sie sich der Wahrnehmung entzieht. Ein ganz analoges Verhalten kann bei den festen Formen beobachtet werden; auch bei ihnen gelangt man mehr oder weniger schnell zu einer Indifferenztemperatur, von welcher abwärts beide Formen scheinbar völlig unverändert neben einander bestehen können. Es erreicht nämlich nach den Messungen von Gernez[1]) u. a. die Umwandlungsgeschwindigkeit unterhalb des Umwandlungspunktes bald ein Maximum, um dann sich langsam der Geschwindigkeit null zu nähern. Es rührt dies daher, dass die mit der Entfernung von der Gleichgewichtstemperatur natürlich wachsende Umwandlungstendenz durch die immer grösser werdende Starrheit des Systems von jenem Maximum an fast paralysiert wird. Oberhalb des Umwandlungspunktes ist ein Maximum nicht denkbar, da beide Faktoren alsdann im gleichen Sinn arbeiten. Die besprochenen Untersuchungen über Fortwachsung und Umwandlung müssen aus jenen Gründen durch grössere Temperaturintervalle hindurch angestellt werden.

Dass schliesslich die höchst seltenen Fälle der Umwandlung eines Körpers in ein chemisch Isomeres im festen Zustand zu Irrtümern keine Veranlassung geben werden, darf man ruhig annehmen; denn wo eine solche stattfindet (wie beim Phosphor), bedarf sie langer Zeit, chemischer Einwirkung (durch aktive Lichtstrahlen) etc. Ein Umwandlungspunkt existiert hier natürlich nicht; auch wird, wie wir noch näher sehen werden, das Studium an der geschmolzenen Substanz uns in diesem Fall Aufschlüsse über den Charakter der Erscheinungen geben.

Es mag noch kurz erwähnt werden, dass man den Umwandlungspunkt physikalisch isomerer Formen entweder durch die bei demselben eintretende Unstetigkeit physikalischer Konstanten oder durch den Schnittpunkt der freien Energiekurven bestimmt. Die Methoden hierzu sind von van t'Hoff[2]) und seinen Schülern ausgearbeitet worden.[3])

---

1) C. r. 100, 1382 (1885).

2) Mph. I, 187, 192.

3) Eine Zusammenstellung findet sich bei Nernst, pag. 506. Reicher, Z. f. Kryst. 8, 593 (1883). Cohen und Bredig, Z. ph. Ch. 14, 53, 535 (1891). Siehe ferner W. Schwarz, Umwandlung polymorpher Körper. Göttingen, 1892.

Wir hätten hiermit das Wesen der physikalischen Isomerie in den Hauptzügen dargestellt und als charakteristisch für dieselbe die Thatsache erkannt, dass sie an den festen Aggregatzustand gebunden ist. Es deutet dies darauf hin, dass keine physikalisch isomeren Flüssigkeiten existieren. Die Isomerie zwischen eben geschmolzenem und hocherhitztem, wieder zur Schmelztemperatur abgekühltem Schwefel, die man als physikalische betrachtet, wird sich im Verlauf unserer Untersuchungen als chemische erweisen.

IV. Die Ursache der physikalischen Isomerie.

Welche Ursache liegt nun der physikalischen Isomerie zu Grunde? Dass von einer verschiedenen Grösse der Einzelmolekeln nicht die Rede sein kann, mag auch an dieser Stelle nochmals betont werden, obgleich es im früheren schon eingehend besprochen ist. Man findet noch sehr häufig die Annahme, dass z. B. beim Schwefel die physikalisch isomeren Formen dadurch zu erklären seien, dass die Molekeln derselben verschieden viele Atome enthielten.[1]) Dies wäre chemische Isomerie, genau wie zwischen O_3 und O_2. Beim rhombischen und monoklinen Schwefel spricht alles gegen eine solche Möglichkeit.

Wir haben bereits besprochen, dass die physikalische Isomerie im wesentlichen nur auf physikalischer Metamerie beruhen kann. Die beiden Gruppen — enantiotrope und monotrope Körper — etwa der Ursache nach als verschieden aufzufassen, was bisweilen geschehen ist, erscheint nicht gerechtfertigt, da die Überführung aus einer Klasse in die andere (durch Druckanwendung) nicht ausgeschlossen ist.

Da die Ansichten über die Ursachen der physikalischen Isomerie noch sehr geteilt sind, wollen wir jene im folgenden einer genaueren Besprechung unterwerfen.

Nachdem am Schwefel und an einigen Salzen,[2]) sowie am Stearin[3]) verschiedene Modifikationen bekannt geworden, jedoch keine Theorien für diese Erscheinungen aufgestellt waren, diskutierte Carius[4]) (an allerdings ungeeigneten Beispielen) die

---

1) Klinger-Richter, anorganische Chemie 1895, 119. Groth, k. b. Akad. München 1888.

2) Mitscherlich, Pogg. Ann. 11, 323 (1827) u. a.

3) Duffy, J. f. pr. Ch. (I) 57, 335 (1852).

4) Ann. 126, 216. 130, 237 (1863, 1864.)

Möglichkeit einer rein physikalischen Isomerie als bedingt durch verschiedenartige Aggregation der Molekeln oder durch verschiedene latente Wärme. Bald darauf studierte Zincke[1]) an einem wirklichen Fall physikalischer Isomerie deren Erscheinungen und gab folgende Erklärung:

„Die in jeder Beziehung identischen Molecule sind nach verschiedenen Gesetzen orientiert oder sie sind zu Molecularaggregaten verschiedener Grösse vereinigt.“[2])

Man hat sich in der Folgezeit meist zu Gunsten der polymeren Auffassung der physikalischen Isomerie entschieden, also angenommen, dass die physikalischen Molekeln — die Krystallmolekeln — der festen Formen aus einer verschiedenen Anzahl von Einzelmolekeln zusammengesetzt seien. Besonders hat Laubenheimer[3]) diese Ansicht ausgeführt, indem er die Bildung der metastabilen Modifikation bei Körpern vom Typus des Benzophenons dadurch zu erklären suchte, dass die komplizierteren Molekularaggregate der stabilen Form, welche zum Teil noch im Schmelzfluss vorhanden seien, durch Temperatursteigerung zerlegt würden, infolgedessen alsdann beim Erkalten die aus einfacheren Komplexen bestehende metastabile Form krystallisieren könne. Dies ist jedoch nicht möglich, da eine solche Dissoziation der komplizierteren Krystallmolekeln beim Abkühlen wieder rückgängig werden müsste: dann aber spricht die völlige Gleichheit der Schmelzflüsse durchaus gegen Laubenheimers Auffassung.

Wir müssen vor allen Dingen, wie schon des öfteren ausgeführt wurde, die Verschiedenheit der physikalisch isomeren Formen in der verschiedenen Anordnung der Molekeln suchen; ob dabei — gerade wie zwischen fester und flüssiger Phase — mitunter Polymerie mitspielt, ist unwesentlich, aber auch nicht wahrscheinlich. Denn wenn wir bedenken, dass zur Bildung der doch ziemlich verschiedenen Körperformen, wie fester und flüssiger Aggregatzustand, durchaus keine Verschiedenheit in der Molekulargrösse notwendig ist, so wird eine solche bei derartig nahestehenden Phasen, wie feste physikalisch isomere Formen, erst recht unnötig sein.

1) Ann. 159, 379 ff. (1871), B. B. 4, 578 (1871).

2) Ann. 182, 244 (1876).

3) B. B. 9, 760 (1876).

Dass die verschiedenartige Anordnung gleich grosser Krystallmolekeln zur Bildung physikalisch isomerer Formen völlig ausreicht, geht schon aus der Analogie mit den Erscheinungen bei der Isomerie zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand, ferner auch aus folgenden Thatsachen hervor.

Beim Ammoniumnitrat ist die spezifische Wärme der oberhalb 31° beständigen Form bedeutend geringer, als diejenige, der unterhalb dieser Temperatur stabilen Modifikation.[1]) Einen Zerfall der Molekularkomplexe bei 31° wird man daher nicht annehmen können.

Besonders entscheidend für unsere Ansicht ist folgende Thatsache. Das s-Trichlorphenol besitzt ebenso wie das s-Tribromphenol physikalisch isomere Modifikationen. Die Krystallmolekeln all dieser Formen sind nun mit den Gasmolekeln identisch, wie aus den nach dem Küsterschen Verfahren von Würfel[2]) angestellten Molekulargewichtsbestimmungen hervorgeht.

Wir dürfen also, solange nicht experimentelle Resultate auch das Vorkommen von Polymerie bei physikalisch isomeren Formen beweisen, die physikalische Isomerie als dadurch verursacht ansehen, dass chemisch und physikalisch völlig identische Molekeln nach verschiedenen Gesetzen, d. h. nach verschiedenen Punktsystemen angeordnet sind.

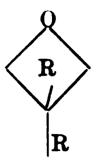
Gegen diese Auffassung, deren grosse Wahrscheinlichkeit bereits von Küster[3]) betont worden ist, wendet sich Bischoff, indem er meint, eine solche verschiedene Anordnung der Molekeln könne nicht ohne Einfluss auf die intramolekularen Bewegungen der Atome bleiben. Bischoff will die Erscheinungen der physikalischen Isomerie durch seine Theorie der „dynamischen Isomerie“ erklären. Dieser Theorie liegt der Gedanke zu Grunde, „dass[4]) durch besondere Eingriffe innerhalb einer Molekel einzelne Bestandteile in eine solche Nähe zu einander gebracht werden können, dass ein von dem gewöhnlichen Zustand der unbehinderten Rotation oder Oszillation abweichendes Verhalten eintritt“. Es sollen auf diese Weise „Kollisionen“ zwischen einzelnen Komplexen stattfinden, welche die freie

1) Bellati und Romanese, Atti Ist. Ven. 6, 4 (1886).
2) Inaug. Diss. Marburg 1896.
3) Z. ph. Ch. 18. 168. (1895).
4) Bischoff-Walden, Stereochemie, 115. (1894).

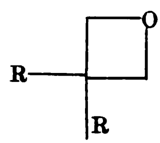
Rotation[1]) auch bei einfacher Bindung aufheben können. Die Eingriffe werden durch Druck und Temperaturerhöhung hervorgerufen, auch kann „die Natur[2]) der an den C oder N gebundenen Radikale die freien Schwingungen derselben unter Umständen beeinträchtigen".

In anderen Fällen, in welchen solche Eingriffe oder Beeinflussungen nicht stattfinden, ist es möglich, „dass[3]) . . . die einzelnen Hauptschwingungsphasen entsprechenden Konfigurationen im Momente des Krystallisierens fixiert werden können".

Im labilen Benzophenon[4]) sollen z. B. die Kohlenstoffvalenzen aus der im Methan vorhandenen Tetraëderaxenlage soweit abgelenkt sein, dass sie in einer Ebene in zwei auf einander senkrechten Richtungen sich befinden, so dass folgende zwei Strukturformeln sich ergeben:



und



Von einem Eingriff, der eine solche innere Veränderung der Molekel verursachen könnte, ist, wie wir noch des genaueren sehen werden, weder beim Benzophenon, noch bei sonstigen physikalisch isomeren Körpern jemals die Rede. Muss man also die Theorie der „Eingriffe" bei der physikalischen Isomerie ganz beiseite schieben, und nur die letztere Erklärungsweise heranziehen, dass gewisse Hauptschwingungsphasen im Moment des Krystallisierens fixiert werden, so macht man die durch nichts zu rechtfertigende Voraussetzung, dass die intramolekularen Schwingungen im festen Zustand andere seien, als im flüssigen. Da wir über die intramolekularen Schwingungen überhaupt nichts wissen, erscheint es mir mit dem Prinzip einer möglichst hypothesenfreien Naturerklärung unvereinbar, derartige Spekulationen zur Interpretation gewisser Erscheinungen heranzuziehen. Zu Betrachtungen über die Lagerung der Atome im Raum sind wir durch viele sonst unerklärliche Isomeriefälle gezwungen, und bedienen uns aus Zweck-

1) Bischoff, 116.
2) Bischoff, 432.
3) Bischoff, 432.
4) Jahrbuch 1891, 128.

mässigkeitsgründen dieser Hilfsspekulationen, ohne natürlich denselben mehr als systematische Bedeutung beizulegen. Wenn aber Bischoff meint, „dass[1]) mit dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse selbstverständlich die sämtlichen Möglichkeiten von Isomeriearten noch nicht erschöpft sind und dass man sich zur Auffindung von neuen desselben Mittels zu bedienen hat, welches seither schon oft seine Dienste gethan hat: der Benützung einer bestimmten Hypothese als Wegweiser“, und dass „als solche . . . auch diejenige der dynamischen Isomerie“ erscheint, so muss ich dagegen bemerken, dass es unsere Pflicht ist, das Material durch die bisher nötig gewordenen Voraussetzungen zu erklären, bis diese dazu unzureichend geworden sind; nicht aber etwa erst Möglichkeiten aufzusuchen und dann dem neugeschaffenen System Fälle anzupassen. Solange wir also die chemische Isomerie durch Betrachtungen der Anordnung der Atome, die physikalische Isomerie durch solche der Lagerung der Molekeln im Raum zu erklären vermögen, müssen die dynamischen Spekulationen unnötig erscheinen. Von demselben Gesichtspunkt aus müssen wir die schon erwähnte Energieisomerie Tanatars, sowie die durch Notenbeispiele erläuterte „Motochemie“ Molinaris[2]), welche die Tautomerie, Stereoisomerie etc. erklären resp. ersetzen soll, betrachten und viele andere ähnliche Spekulationen.

Es mag schliesslich noch erwähnt werden, dass Mallard die Ansicht ausgesprochen hat, physikalisch isomere Formen seien zwar nach den gleichen Punktsystemen angeordnet, die höher symmetrische Modifikation bestände jedoch aus feinen zwillingsartig verwachsenen Schichten der weniger symmetrischen Form. Hiergegen spricht jedoch vielerlei, ganz besonders, wie Brauns[3]) hervorhebt, die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte der isomeren Modifikationen.

1) Bischoff, 140.
2) Gazz. chim. 23. II. 47 (1893).
3) Brauns, ch. M. 177.

V. Der amorphe und der krystallisierte Aggregatzustand.

Gegen das Resultat des letzten Kapitels könnte der Einwand geltend gemacht werden, dass in vielen Fällen amorphe Substanzen offenbar im Verhältnis physikalischer Isomerie zu krystallisierten Formen stehen; da aber die physikalischen Konstanten amorpher Körper nach allen Richtungen gleich bleiben, könne bei ihnen nicht von einer gesetzmässigen Anordnung der Molekeln die Rede sein. Was sind denn aber in Wirklichkeit die amorphen Körper? Welche grosse Schwierigkeit die Erklärung ihres Wesens den Forschern gemacht hat, geht aus der grossen Zahl von Versuchen einer Theorie derselben hervor. Frankenheim fasste die amorphen Körper als Gallerten[1]) auf; also als eine Mischung von fester und flüssiger Substanz, die infolge annähernder Gleichheit ihrer spezifischen Gewichte und infolge von Adhäsion sich nicht von einander zu trennen vermögen. Gewisse in der Natur vorkommende amorphe Körper sind allerdings von diesem Gesichtspunkt aus zu betrachten (vielleicht z. B. Opal), da es sich hierbei jedoch um keine chemischen Individuen handelt, und die Gallerttheorie für solche natürlich nicht anwendbar ist, hat sie für die vorliegende Frage keine Bedeutung.

Wöhler[2]) nahm an, dass die amorphe Form völlig als physikalisch isomer zu der krystallisierten aufzufassen sei, und dass man letztere unter Umständen durch blosses Erhitzen in erstere überzuführen vermöge.

Diesen Angaben widerspricht Lehmann,[3]) da eine solche Umwandlung niemals zu beobachten sei. Er erklärt die amorphen Körper — ganz in Übereinstimmung mit seiner Ansicht über den flüssigen Aggregatzustand — in der Weise, „dass die amorphe Erstarrung . . . nichts anderes ist als Bildung einer übersättigten Lösung des festen Körpers im flüssigen, welche nicht zur Krystallisation gelangte, sei es, weil nur geeignete Krystallisationskerne fehlten, sei es, weil die feste Substanz überhaupt nicht fähig ist, Krystalle zu bilden“.[4])

---

1) Citiert in der Mph. I, 706. Theorie der Gallerten. Mph. I, 525 f.
2) Citiert in der Mph. I, 706.
3) ibid.
4) Mph. I, 703. Siehe auch 700 f.

Was sind denn aber diese festen Körper, die nicht zu krystallisieren vermögen?! Das sind doch auch amorphe Substanzen, und die Erklärung derselben ist nicht durch die Theorie der amorphen Erstarrung erledigt.

Hirschwald[1]) nahm an, dass den amorphen Körpern die Kugelgestalt in ähnlicher Weise entspräche, wie den krystallisierten die Krystallform. Zwischen Amorphismus und Krystallisation gäbe es eine ganze Reihe von Übergängen, wie die Glasköpfe, Perliten[2]) und Sphärokrystalle.[3]) Auch v. Hauer[1]) sprach sich in ähnlichem Sinne aus.

In neuerer Zeit ist ein weiterer „Versuch einer Strukturtheorie der nicht krystallisierten Substanzen" gemacht worden, durch L. Wulff.[4])

Die nächstliegende und einfachste Erklärung für den amorphen Zustand hat Ostwald[5]) gegeben. Die amorphen Körper repräsentieren nichts anderes, als Flüssigkeiten mit grosser innerer Reibung. Dafür spricht ihre Entstehung durch rasches Abkühlen von Flüssigkeiten auf tief unterhalb ihres Erstarrungspunktes gelegene Temperaturen; ferner vor allem der kontinuierliche Übergang derselben in die flüssige Form, der sich durch die stetige Änderung der physikalischen Eigenschaften dokumentiert. Dies ist der Fall nicht nur bei amorphen Gemengen, sondern auch bei amorphen chemischen Individuen. (Siehe die Frage in Brauns' Chemischer Mineralogie pag. 60 Anm.) Auch erleiden die amorphen Körper unter dem Einfluss der Schwere eine Deformation, die die Bildung kugeliger Formen anstrebt, natürlich aber grosser Zeit bedarf, um deutlich erkennbar zu werden. Lösungen in amorphen Körpern als feste Lösungen zu betrachten, erscheint von unserem Gesichtspunkt aus als unangebracht.

Die Auffassung der amorphen Körper als stark unterkühlte Flüssigkeiten erklärt ohne Weiteres die Erscheinung, dass ein krystallisierter Körper niemals direkt in die starre amorphe Form übergehen kann.

Hiernach erscheint das Wesen der amorphen Substanzen durchaus einfach. Man darf sich wundern, dass diese nahe-

1) Citiert in der Mph. I, 718.
2) Mph. I, 722.
3) Mph. I, 379.
4) Z. f. Kryst. 18, 174 (1891).
5) Oswald, Grundriss 146.

liegende Erklärung des amorphen Zustandes noch so wenig Anklang gefunden hat.

Daran sind mehrere Behauptungen schuld, die das Wesen des amorphen Körpers in einem irreführenden Licht erscheinen lassen. So wird auf grosse Verschiedenheiten im physikalischen Verhalten der amorphen gegenüber den krystallisierten Formen hingewiesen. Es soll das amorphe Sb_2S_3 ein Nichtleiter, das krystallisierte ein Leiter der Elektrizität sein.[1]) Obgleich dies so ausgedrückt sicherlich nicht richtig ist, können zwischen unterkühlter flüssiger und krystallisierter fester Form natürlich in den physikalischen Konstanten grosse Verschiedenheiten sich zeigen, die aber durchaus nicht zu dem oft gezogenen Schluss berechtigen, dass es sich dabei nicht um verschiedene Zustände des gleichen Körpers, sondern um wesentlich differente Körper handele.

Ganz unzutreffend aber ist es, wenn von den amorphen Körpern behauptet wird, dass sie in ihrer Lösung, auch nicht unter den günstigsten Bedingungen, weiter zu wachsen vermöchten.[2]) Es giebt keinen zureichenden Grund, welcher der Bildung einer in bezug auf eine amorphe Substanz übersättigten Lösung entgegenstände; in einer solchen muss aber die amorphe Substanz unbedingt weiter wachsen. Denn wenn man von einer in bezug auf eine Substanz übersättigten Lösung spricht, so heisst dies, dass der osmotische Druck der gelösten Substanz grösser ist, als der Lösungsdruck des zu lösenden Körpers unter dem Lösungsmittel. Infolgedessen herrscht an der Berührungsstelle zwischen der zu lösenden Phase und der Lösung kein Gleichgewicht, und es muss an derselben solange eine Ausscheidung des gelösten Körpers stattfinden, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Dabei ist völlig irrelevant, in welchem Aggregatzustand der zu lösende Körper sich befindet. Eine Gasblase und ein Tropfen einer Flüssigkeit wachsen in ihren übersättigten Lösungen ebenso gut weiter, wie ein krystallisierter Körper. Die Thatsache, dass Flüssigkeiten weiter wachsen, hat Lehmann veranlasst, die Frage eingehend zu erörtern, ob diese alsdann nicht als fliessende reguläre Krystalle zu betrachten seien; denn es gäbe ja doppelt brechende Flüssig-

1) Nach Rose; citiert in der Mph. I, 704.

2) Brauns ch. M. 103. Lehmann, Z. ph. Ch. 4, 465 (1889). Wied. Ann. 40, 405; 41, 526 (1890).

keiten; hierbei bleibt ihm allerdings die Thatsache auffallend, dass solche ungemein selten sind. Da auch Gasblasen zu wachsen vermögen und man Gasen keine Struktur zuschreiben kann, meint Lehmann schliesslich, das Wachsen von Flüssigkeitstropfen und dasjenige von Krystallen seien nicht ganz gleichwertige Erscheinungen.[1]) Man erkennt leicht, dass die ganze Schwierigkeit dadurch verursacht ist, dass es bei Flüssigkeiten und bei Gasen keine differenten Wachstumsrichtungen giebt, während dies bei Krystallen der Fall ist. Bei Gasen und Flüssigkeiten herrscht an allen Stellen der Oberfläche die gleiche Lösungstension, bei Krystallen dagegen haben die krystallographisch verschiedenen Flächen auch verschiedene Tension. Darauf beruht vielleicht zum Teil die Änderung des Habitus in verschiedenen Lösungsmitteln, insofern das Verhältnis der Drucke der differenten Flächen in denselben auch variiert.

Es ist also unzweifelhaft, dass amorphe Körper ebenfalls zu wachsen vermögen. In solchen Fällen, in denen sich bereits abgeschiedene amorphe Substanzen allmählich vergrössern, ist die Abscheidung an der bereits vorhandenen Substanz keineswegs eine zufällige, wie Brauns[2]) meint, die auch ebenso gut an einer andern Stelle des Systems hätte stattfinden können.

Andere Einwände, dass z. B. der sogenannte amorphe Phosphor unmöglich unterkühlter geschmolzener weisser Phosphor sei, sind haltlos, weil der rote Phosphor überhaupt nicht amorph ist, und ferner, wie noch gezeigt wird, garnicht im Verhältnis von physikalischer Isomerie zum weissen steht.

Der Schwierigkeit, dass amorphe Körper sich doch als feste Körper darstellen, indem sie Verschiebungselastizität zeigen, ist kein Wert beizulegen, denn wir können als Gegenstück Krystalle anführen, die keine Verschiebungselastizität besitzen, wie die von Lehmann untersuchten Azoxybenzolderivate etc. Wir sind daher völlig berechtigt, als festen Aggregatzustand im eigentlichen Sinn nur den krystallisierten, als flüssigen dagegen nur den amorphen anzusehen, und dabei ganz ausser Acht zu lassen, ob die der einen oder der anderen Gruppe zuzurechnenden Substanzen starr oder tropfbarflüssig sind.

1) Wied, Ann. 40, 422 (1890).

2) Brauns ch. M. 108.

Wir haben also nicht mehr zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand zu unterscheiden, sondern folgendermassen zu trennen:

1. krystallisierter Aggregatzustand:
   die Molekeln sind nach ganz bestimmten Gesetzen orientiert, nach Punktsystemen angeordnet;
2. amorpher Aggregatzustand:
   die Molekeln besitzen keine gesetzmässige Orientierung.

VI. Experimentelle Untersuchungen über die physikalische Isomerie.

Die Wahrheit des Helmholtz'schen Ausspruches, dass es oft weit schwieriger sei, widerspenstiges Material zur Raison zu bringen, als das ganze wissenschaftliche Problem zu lösen, liess sich bei der Untersuchung physikalisch isomerer Formen recht deutlich erkennen. Denn einmal ist die Herstellung der metastabilen Formen dermassen von Zufälligkeiten abhängig, dass man mitunter tagelang vergeblich daran arbeitet, dann aber wieder unter den (wenigstens für unsere Wahrnehmung) gleichen Bedingungen oftmals rasch hinter einander das Ziel erreicht. Noch schwieriger ist die Behandlung labiler Formen. Sie sind nämlich von einer derartigen Empfindlichkeit, dass sie sich auf alle mögliche Weise der Beobachtung entziehen, indem sie oft, scheinbar ohne äussere Ursache, sich in die beständige Form umwandeln, oder dies doch bei einer leisen Berührung, Erwärmung oder dergl. thun. Besonders bei dem Prozesse des Schmelzens gehen sie äusserst oft in die stabile Modifikation über, und wenn man so glücklich gewesen ist, die zahlreichen Fährlichkeiten überwunden zu haben, und gerade zur Messung schreiten will, so erstarren die geschmolzenen Formen noch gern im letzten Augenblick zur stabilen Modifikation, z. B. bei der Einstellung des Meniskus im Sprengelschen Pyknometer, oder im Refraktometer, sobald man das Rühren mit dem Thermometer ein wenig zu schnell vollführt.

Es ist selbstverständlich, dass alles Arbeitsgerät, natürlich auch die Hände, Handtücher etc., während des Arbeitens mit

labilen Modifikationen von jeder Spur der stabilen Form frei sein müssen. Es ist aber auch durchaus notwendig, in einem Raum zu operieren, der keine Staubpartikelchen der stabilen Substanz in der Luft enthält. In einem Zimmer, in welchem diese Form pulverisiert worden ist, kann man mit der labilen Modifikation zu keinem Ziel kommen.

Was nun die Darstellung der metastabilen Phasen anlangt, so lässt sich keine bestimmte Regel aufstellen; dass man bei enantiotropen Substanzen die oberhalb der Umwandlungstemperatur stabile Phase vorsichtig abzukühlen hat, ist bereits erwähnt worden. Auf der Möglichkeit einer solchen Unterkühlung beruhen viele Erscheinungen, z. B. die kürzlich von Rebenstorff[1]) beobachteten sogenannten thermischen Nachwirkungen am Quecksilber-Silberjodid. Dass es jedoch keineswegs leicht ist, mit unterkühlten festen Phasen zu arbeiten, haben bereits Marchand und Scheerer[2]) bei ihren Studien über den monoklinen Schwefel, Lehmann[3]) bei den Untersuchungen über das Ammoniumnitrat erfahren. Von monotropen Körpern wurde eine grössere Anzahl in den Kreis der Untersuchung gezogen, doch zeigte sich bei allen, dass die Bildung der labilen Form von ausserordentlich vielen nicht näher erkennbaren Umständen abhängig ist, indem völlig gleich behandelte Proben teils die stabile, teils die labile Modifikation gaben, teils flüssig blieben.

Am eingehendsten wurden die Verhältnisse an dem Benzophenon untersucht. Sowohl Zincke, welcher die labile Modifikation dieses Körpers zuerst beobachtet hat, als auch die Forscher,[4]) die sich in der Folgezeit mit derselben beschäftigt haben, erhielten sie durch Abkühlen hocherhitzten geschmolzenen Benzophenons. Es musste dies den Anschein erwecken, als ob eine Einwirkung höherer Temperatur, etwa im Sinne Laubenheimers,[5]) nötig sei. Die Ansicht, dass hocherhitztes und wieder erkaltetes flüssiges Benzophenon sich stets im labilen Zustand befinde, ist wirklich bisweilen ausgesprochen worden.[6])

1) Referat in der Z. f. ph. Ch. 21, 308 (1896).

2) J. f. pr. Ch. 24, 129 (1841).

3) Mph. I, 157.

4) Auwers u. V. Meyer, B. B. 22, 550 (1889). Tanatar, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft 1892, I, 621.

5) B. B. 9, 760 (1876).

6) Auwers u. V. Meyers l. c.

Eine solche Auffassung fand noch eine Stütze in der Beobachtung, dass es nicht gelungen war, durch Animpfen mit labilen Krystallen eben geschmolzenes gewöhnliches Benzophenon in diese Form überzuführen, dass dies aber möglich war, wenn das flüssige Benzophenon vorher stark erhitzt wurde.[1]) Nach diesen Angaben musste der oben erwähnte Einfluss der Temperatur notwendig erscheinen.

Falls diese Beobachtungen sich als zuverlässig erwiesen, dann läge der Beweis vor, dass die physikalische Isomerie nicht an den festen Zustand gebunden sei, dass also wenigstens die Schmelzflüsse bei niederen Temperaturen noch verschieden seien. Dagegen sprechen die Untersuchungen Küsters[2]) an dem Hexachlor-α-Keto-β-R-Penten, bei welchem aus der eben geschmolzenen Substanz durch Abkühlen die labile Form erhalten werden konnte. Ebenso war es bei diesem Körper möglich, aus jedem der Schmelzflüsse jede der beiden festen Formen durch Animpfen mit derselben zu erhalten.

Es handelte sich also zunächst darum, beim Benzophenon die Dämpfe, Lösungen und Schmelzflüsse der isomeren Formen genau zu untersuchen.

Von der Identität der Dämpfe und der Lösungen kann man sich in der Weise überzeugen, dass man stabile und labile Form unterhalb der Umwandlungstemperatur zu einem System kombiniert und die labile Form und deren Umgebung derart abkühlt, dass Dampf resp. Lösung in bezug auf dieselbe unterkühlt resp. übersättigt werden. Die stabile Form, die mit ihrer Umgebung auf so hoher Temperatur gehalten wird, dass sie zu verdampfen resp. sich aufzulösen vermag, verschwindet allmählich und geht indirekt in die labile über, was unterhalb des Umwandlungspunktes natürlich nur eintreten kann, wenn die Dämpfe resp. die Lösungen beider Formen identisch sind.

Den Beweis für die Identität der Lösungen kann man leichter dadurch erbringen, dass man eine möglichst konzentrierte Lösung der stabilen Form mit der labilen animpft; die Substanz krystallisiert alsdann in der labilen Modifikation aus. Zum Nachweis der Identität der Schmelzflüsse verfährt man in ähnlicher Weise, indem man jeden derselben durch Animpfen mit der festen Phase der anderen Modifikation zu dieser erstarren lässt. Diese Versuche sind auch am Benzophenon

1) Tanatar l. c.

2) Z. f. ph. Ch. 18, 168 (1895).

gelungen; und damit ist die Identität der Dämpfe, Lösungen und Schmelzflüsse der beiden physikalisch isomeren Formen erwiesen. Dass die früheren Versuche in dieser Richtung fehlgeschlagen sind, beruht jedenfalls auf der ausserordentlich grossen Unbeständigkeit der labilen Form; der leiseste Druck etc. führt, wie erwähnt, die Umwandlung herbei. Die Forscher, welche früher über das labile Benzophenon gearbeitet haben, erwähnen merkwürdigerweise die grosse Unbeständigkeit desselben nicht. Sie haben jedenfalls mehr Glück mit dem widerspenstigen Ding gehabt, als ich; hat doch z. B. Tanatar dasselbe 11 Monate aufbewahren, es sogar pulvern können.

Das Animpfen des Schmelzflusses mit labiler Form glückte am besten auf folgende Weise. Die labile Modifikation wurde etwas angeschmolzen, dann wurde ein Stückchen Kapillarrohr vorsichtig mit derselben in Berührung gebracht und das Gefäss in eine Kältemischung gestellt. Nachdem die ganze Masse wieder erstarrt war, wurde das kapillare Röhrchen durch vorsichtiges Hin- und Herbewegen abgelöst und mit ihm geschmolzenes Benzophenon, das ebenfalls in einer Kältemischung stand, angeimpft. Natürlich muss auch hierbei wieder äusserste Vorsicht angewandt, also Druck, Reibung etc. vermieden werden. Bei kleinen Mengen kommt man auf diese Weise gut zum Ziel; grössere Mengen durch Animpfen überzuführen ist mir nicht gelungen, da während des Wachsens der labilen Form von irgend einer Stelle aus die stabile anschoss — wie dies auch Tanatar beobachtet hat.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass zur Darstellung des metastabilen Benzophenons ein Erhitzen auf hohe Temperatur nicht notwendig ist. Um dies noch durch direkten Versuch zu bestätigen, wurde eine grössere Anzahl von Präparatengläsern mit cr. 1 cm^3 flüssigen Benzophenons versehen und durch ein umgekehrt darübergeschobenes weiteres Glas verschlossen. Dieselben kamen in ein Luftbad und wurden bis 200° erhitzt. Bei 75°, 100°, 140°, 170° und 200° wurden jedesmal mehrere der Gefässe herausgenommen und in eine Kältemischung gestellt. Sowohl von den nur bis 100° erhitzten, als auch von den bis 200° erhitzten, waren nach 16stündigem Stehen einige zur labilen Form, andere aber zur stabilen erstarrt; ebenso verhielt es sich mit den auf die zwischenliegenden Temperaturen erhitzten Proben. Nach weiterem 36stündigen Stehen in der

Kältemischung waren wiederum einige ohne Unterschied des Erhitzungsgrades labil, andere stabil geworden. Die nur auf 75° erhitzten waren alle beim Herausnehmen aus dem Luftbad stabil erstarrt. Dass ein Erhitzen bis in die Nähe des Siedepunktes (300°) durchaus nicht nötig ist, geht aus diesem Versuch hervor. Allerdings zeigten einige andere ähnlich angestellte Versuche, dass die Zahl der zur labilen Form erstarrten Proben grösser wurde, je höher dieselben erhitzt waren. Es mag dies darauf beruhen, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit von grossem Einfluss ist.

Es wurde noch der Versuch gemacht, aus einigen Dutzend Proben, die in Reagenzröhrchen eingeschmolzen waren und wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt wurden, die labile Form zu erhalten. Dies gelang jedoch nur in einem Gefäss, welches sogar schon seit Tagen aus der Kältemischung entfernt worden war. Die andern Proben gaben die stabile Form oder blieben — selbst monatelang — flüssig.

Diese Beobachtungen zeigen, dass — abgesehen von der Entfernung jeder Spur der stabilen Form durch wenn auch nur geringes Erwärmen über den Schmelzpunkt — noch sehr viele Nebenumstände zur Bildung der einen oder der andern Form beitragen. Welche Umstände dabei noch massgebend sind, wird sich wohl kaum jemals nachweisen lassen. Dass die Abkühlungsgeschwindigkeit eine grosse Rolle spielt, ist schon erwähnt worden; dass dieselbe allein nicht massgebend ist, beweist der Fall, dass einmal die labile Form bei Zimmertemperatur entstand. Die grössere Reinheit der Substanz scheint mitunter die Bildung der metastabilen Form zu erschweren; wenigstens erhielt ich beim Pentenketon die labile Form weniger häufig, nachdem ich es mehreremale durch Ausfrierenlassen gereinigt hatte. Hiermit stimmen auch die Beobachtungen Zinckes überein, welcher das labile Benzophenon am leichtesten aus unreiner geschmolzener Substanz erhielt.

Dass ferner die Gestalt des Gefässes, die Beschaffenheit der Gefässwände einen grossen Einfluss auf die Bildung der festen Formen, sowie auch auf die Möglichkeit, die geschmolzene Substanz im unterkühlten Zustand zu halten, besitzt, liess sich in vielen Fällen deutlich erkennen. So konnte ich das Hexachlor-α-Keto-β-R-Penten in einem weiten zylindrischen Gefäss (Wiegeglas mit eingeriebenem Stöpsel) von 4 cm Durchmesser niemals für längere Zeit in die labile Form bringen.

Hatte diese sich in der Kältemischung gebildet, so erfolgte sehr rasch die Umwandlung in die stabile Modifikation. Weit besser gelangen die Versuche in einem länglichen Wiegerohr von $1^1/_2$ cm Durchmesser; am besten im Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer von 5 cm^3 Inhalt. Gar nicht gelang mir auffallenderweise die Bildung der labilen Form in einem Dilatometer, welches aus einem Reagenzrohr von $1^1/_2$ cm Durchmesser hergestellt war. In dem Pyknometer krystallisierte sehr oft von einer ganz bestimmten Stelle aus die stabile Form. Das Durchsaugen durch kapillare Röhren liess sich das unterkühlte Pentenketon meist gefallen, während das Benzophenon dabei regelmässig erstarrte.

Um alle Zweifel an der Identität der Schmelzflüsse zu heben, wurden noch einige Messungen physikalischer Konstanten vorgenommen, die, wie schon erwähnt, bei der Empfindlichkeit der Substanzen sehr grosse Schwierigkeiten bereiteten. Als bestgeeignetes Material ergab sich das Hexachlor-α-Keto-β-R-Penten. Dasselbe wurde in der von Küster angegebenen Weise aus Brenzkatechin hergestellt.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde im Sprengel-Oswald'schen Pyknometer ausgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Gewicht des Pyknometerinhalts an			Spezifisches Gewicht auf Wasser von 4⁰ bez.	
T.	Wasser	stabiler	labiler Form.	stabile	labile Form.
21,2	5,0331	8,8732	8,8730	1,7594	1,7594
23,6	5,0304	8,8566	8,8562	1,7561	1,7560
25,2	5,0284	8,8462	8,8458	1,7542	1,7541
26,9	5,0261	8,8344	8,8340	1,7516	1,7515
30,5	5,0211	8,8103	8,8098	1,7478	1,7477
32,0	5,0191	8,8002	8,7994	1,7446	1,7444

Die Bestimmung des Brechungsexponenten geschah im Pulfrichschen Totalrefraktometer. Da mir ein solches mit Erwärmungsvorrichtung nicht zur Verfügung stand, es jedoch nötig erschien, die Beobachtungen durch grössere Temperaturintervalle hindurch anzustellen, wurde das Prisma nebst Zubehör in einem Luftbad einige Zeit lang vorgewärmt; alsdann wurden bei absteigender Temperatur die Ablesungen gemacht. Die beobachteten Austrittswinkel und die sich daraus ergebenden Brechungsexponenten sind im folgenden aufgezeichnet:

T.	i für stabile Form; I.	i für stabile Form; II.	i für labile Form.	n für stabile Form; I.	n für stabile Form; II.	n für labile Form.
44,2	25_{48}	—	—	1,55 527	—	—
40,6	25_{24}	—	—	711	—	—
38,7	25_{12}	—	—	798	—	—
36,9	25_{00}	—	—	883	—	—
35,2	24_{60}	—	—	954	—	—
31,6	—	24_{28}	—	—	1,56 110	—
29,5	—	24_{12}	—	—	214	—
29,3	24_{10}	—	—	1,56 236	—	—
28,5	24_{05}	—	—	271	—	—
28,2	—	24_{02}	—	—	292	—
27,1	—	23_{58}	—	—	320	—
25,7	23_{48}	—	—	389	—	—
25,6	—	23_{48}	—	—	389	—
24,6	—	23_{42}	—	—	429	—
24,2	23_{40}	—	—	443	—	—
23,6	—	23_{35}	—	—	477	—
23,2	23_{35}	—	—	477	—	—
22,8	23_{31}	—	—	504	—	—
22,7	—	—	23_{29}	—	—	1,56 518
22,5	23_{30}	—	—	511	—	—
22,0	23_{26}	—	23_{26}	525	—	538
21,8	23_{23}	—	—	557	—	—
21,5	erstarrt	23_{26}	23_{22}	—	545	565
21,2	—	23_{20}	—	—	579	—
20,9	—	—	23_{18}	—	—	592
20,6	—	23_{15}	—	—	618	—
20,5	—	—	23_{17}	—	—	605
20,3	—	—	23_{15}	—	—	613
19,8	—	23_{12}	—	—	633	—
19,6	—	23_{10}	—	—	646	—
19,4	—	23_{08}	—	—	659	—
19,1	—	23_{06}	—	—	672	—

Die Werte stimmen nicht ganz scharf überein, doch sieht man, dass die Abweichungen zwischen den Zahlen der labilen und der stabilen Form nicht grösser sind, als wie in den beiden Reihen für stabile Form. Die Ungenauigkeit rührt daher, dass man sehr schnell ablesen und das Rühren mit dem Thermometer möglichst vorsichtig betreiben muss, um eine grössere Zahlenreihe zu erhalten und frühzeitiges Erstarren zu vermeiden.

Ferner seien noch einige Daten Tanatars über die beiden Modifikationen des Benzophenons sowie des Jodmonochlorids angeführt. Es ergab sich

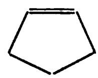
	am Benzophenon	am Jodchlorid
die molekulare Umwandlungswärme für den Übergang aus flüssiger stabiler Form in feste stabile zu	3,8 C.	2,319 C.
„ „ „ „ „ labiler „ „ „ „ „	3,7 C.	2,322 C.

die spezifischen Gewichte der verflüssigten Modifikationen des Jodchlorids:

bei 16⁰ für die stabile sowie für die labile Form zu 3,2856;
bei 34⁰ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 3,2402.

Die angeführten Zahlen beweisen zur Genüge die behauptete Identität der Schmelzflüsse physikalisch isomerer Formen.

Da das Hexachlor-α-Keto-β-R-Penten den Ring



enthält, erschien es mir interessant, festzustellen, ob die optischen Eigenschaften eines solchen Körpers konstitutive Einflüsse erkennen liessen. Aus den oben angeführten spezifischen Gewichten und Brechungsexponenten ergeben sich folgende Werte für die Molekularrefraktion (für Natriumlicht):

T	n (intrapoliert)	$\left(\frac{n-1}{d}\right)M$	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{M}{d}$
21,2	1, 56 572	92,84	53,51
23,6	1, 56 460	92,83	53,53
25,2	1, 56 402	92,84	53,54
26,9	1, 56 327	92,85	53,56
30,5	1, 56 166	92,84	53,58
32,0	1, 56 089	92,83	53,59

Es berechnen sich für das Pentenketon die Werte:

	n - Formel	n^2 - Formel
5 Kohlenstoff	25,0	12,51
6 Chlor	58,8	35,99
1 Karbonylsauerstoff	3,4	1,71
1 Aethylenbindung	2,4	2,29
	89,6	52,50
Die Mittelwerte aus den beobachteten Zahlen sind:	92,84	53,55

(Der für die n-Formel berechnete Wert ist nicht ganz zutreffend, da er sich auf die rote Wasserstofflinie bezieht; die Zahlen für Natriumlicht waren mir nicht zugängig.)

Die Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten für die Molekularrefraktion sind nicht sehr gross, aber doch so beträchtlich, dass sie ausserhalb der Beobachtungsfehler liegen und demnach das Vorhandensein konstitutiver Einflüsse beweisen. Die fünfgliedrigen Systeme, welche im Ring nur vier Kohlenstoffatome haben, Furan, Pyrrol, Thiophen und ihre Derivate zeigen Abweichungen der gefundenen von den

berechneten Werten im entgegengesetzten Sinn;[1]) andererseits sind die bei dem Pentamethylenderivat vorhandenen Differenzen dem Sinne nach gleich, aber weit geringer, wie bei vielgliedrigen Kohlenstoffringen, besonders beim Naphtalin und seinen Derivaten.[2]) Mit der Hydrierung der Ringe scheinen die Abweichungen zu verschwinden. Es wird interessant sein, auch die übrigen zahlreichen von Zincke und seinen Schülern hergestellten Pentenderivate, sowie die genetisch damit zusammenhängenden chlorsubstituierten Ketohydrobenzole in dieser Richtung zu studieren.

Einiges über die Umwandlung enantiotroper Körper. Es ist auffallend, wie schwer es ist, die Umwandlungstemperatur durch die bei derselben eintretende Unstetigkeit in der Änderung der physikalischen Eigenschaften zu bestimmen. Die Schwierigkeit beruht hauptsächlich darauf, dass die bei tiefer Temperatur stabile Form sich leicht überhitzen lässt. Um dies zu vermeiden, ist die Anwesenheit einer Spur der metastabilen Phase notwendig; man darf aber nicht so verfahren, wie bisweilen geschehen ist, dass man eine gewisse Menge der metastabilen Modifikation der andern zusetzt und dann das System erwärmt; bis man nämlich den Umwandlungspunkt erreicht hat, ist die metastabile Phase sicher schon ganz umgewandelt. Dass man bei gleichzeitiger Anwesenheit der beiden Phasen die Umwandlungstemperatur ganz scharf bestimmen kann, beweisen die Versuche von Schwarz. Derselbe bestimmte die Umwandlungspunkte unter anderem durch die Änderung der Doppelbrechung und konnte beim Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat, Rubidiumnitrat, Perchloräthan, Tetrabrommethan und mehreren Doppelsalzen ganz scharfe Gleichgewichtstemperaturen bestimmen. Ich habe mich überzeugt, dass man auch auf anderem Wege (z. B. durch Farbenänderung etc.) zu besseren Resultaten kommt, als die bisher erhaltenen, wenn man die zu untersuchende Substanz beständig mit der metastabilen Phase in Berührung hält, was z. B. beim Jodsilber durch Aufstreuen der gelben Form aus einem kapillaren Trichter geschehen kann. Die stabile Modifikation wendet man vorteilhaft nicht als Pulver an, sondern als grosse Krystallstücke, was auch Schwarz hervorhebt, besser noch als erstarrter Schmelzfluss. Bei pulver-

---

1) Nasini und Carrara, Gazz. chim. 24, 256 (1894).

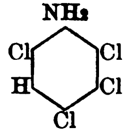
2) Nasini und Bernheimer, Atti Acc. dei Lincei (3) 19. (1884). (4) 1. (1885).

förmigen Substanzen geht die Umwandlung äusserst langsam vor sich.

Die Beobachtungen über Umwandlung der festen Formen in einander, über das Fortwachsen in Schmelzflüssen etc. lassen sich sehr gut unter dem Lehmannschen Krystallisationsmikroskop mit Erwärmungsvorrichtung anstellen.

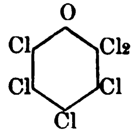
Ich möchte hier noch einige neue Fälle physikalischer Isomerie anführen, die insofern von Interesse sind, als sie sich ausgezeichnet zur Demonstration eignen.

Der eine Körper ist das Tetrachloranilin



welches leicht durch Chlorieren von m-Chloranilin in grosser Menge zu erhalten ist. Dieser Körper ist ein ganz ausgezeichnetes Beispiel der Enantiotropie.[1]) Mit grosser Präzision tritt sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen die Umwandlung ein.

Der andere Körper ist das Hexachlorketodihydrobenzol



Die Darstellungsweise dieses Körpers ist eingehend beschrieben in den Berliner Berichten 27, 546. Die Substanz ist monotrop; die stabile Form ist nach angestellten Krystallmessungen quadratisch;[2]) die labile Modifikation löscht schief aus. Da die Schmelzpunkte der beiden Substanzen genügend weit von einander entfernt sind, kann man die Fortwachsungserscheinungen der festen Formen im Schmelzfluss sehr gut unter dem Mikroskop beobachten. Was aber den Körper ganz besonders interessant macht, ist der Umstand, dass die Indifferenztemperatur für die beiden festen Formen bereits bei Zimmertemperatur erreicht ist.

Es ist bekannt, und bereits erwähnt worden, das infolge zunehmender Starrheit des Systems mit fallender Temperatur

1) C. Schaum, Die Ketochloride des Phenols. Diss. Marburg a. L. '93, pag. 27.

2) ibid. pag. 34.

die Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen festen Formen annähernd null werden kann. So liegen manche Mineralformen, die man als physikalisch isomer betrachten muss, vielleicht Jahrhunderte lang neben einander, ohne dass die labile Form sich umlagert, wie z. B. Kalkspath und Arragonit; erst bei ziemlich hohen Temperaturen geht letzterer in die stabile Form, in den Kalkspath, über. Derartige Verhältnisse bei organischen Körpern dürften wohl zu grossen Seltenheiten gehören. Das Hexachlorketodihydrobenzol zeigt dieselben in ausgeprägtester Form. Kühlt man ein Schmelzpräparat, wie es für die mikroskopische Untersuchung hergestellt wird, langsam ab, so erhält man die metastabile Modifikation, welche doppelbrechend ist. Kühlt man dagegen sehr rasch ab, etwa durch Auflegen auf eine kalte Metallplatte, so entsteht die einfach brechende, zur Bildung von Sphärokrystallen neigende stabile Form. Verfährt man jedoch so, dass man das Präparat im allgemein nicht zu schnell erkalten lässt, eine kleine Stelle jedoch sehr stark abkühlt, etwa durch Berührung mit einem Metallspatel, so kann man beide Formen neben einander erhalten, die bei Zimmertemperatur scheinbar völlig indifferent neben einander bestehen bleiben, deren eine jedoch bei gelindem Erwärmen die Umlagerung in die andere erleidet; durch Aufblasen eines kalten Luftstromes kann die Umlagerung jedoch sofort sistiert werden. Wie ausserordentlich gering die Umwandlungsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur ist, geht aus folgendem hervor.

Als bei der sogenannten Schmelzprobe, welche ich zum Zweck der Identifizierung zweier äusserlich etwas ungleich aussehender, auf verschiedene Weise hergestellter Mengen jenes Ketons anstellte, die Fähigkeit der Substanz in zwei Formen zu krystallisieren sich ergeben hatte, gelang es auch, die beiden Formen neben einander zu erhalten. Herr Professor Brauns, welcher die Güte hatte, meine damaligen optischen Untersuchungen zu kontrollieren, teilte mir kürzlich mit, dass eines der Präparate mit beiden festen Formen, welches vor vier Jahren hergestellt worden ist, noch existiert, und dass beide Modifikationen noch neben einander bestehen.

Ein besonderes Interesse bieten ferner die physikalisch isomeren Formen der Metalle. Man hat häufig beobachtet, dass beim Erhitzen oder bei sehr starkem Abkühlen die Eigenschaften

mancher Metalle sich sprungweise ändern; so soll das Zink[1]) oberhalb 150° ein ganz anderes krystallinisches Gefüge zeigen, als unterhalb dieser Temperatur; bekannt ist ferner, dass das Zinn[2]) bei tiefen Kältegraden in eigentümlicher Weise korrodiert wird. Es handelt sich in diesen und ähnlichen Fällen jedenfalls um eine Umwandlung physikalisch isomerer Formen. Eine genauere Untersuchung der physikalischen Isomerie an den durch mancherlei — besonders durch die Einatomigkeit der Molekeln im gelösten und dampfförmigen Zustand — ausgezeichneten Körpern bietet grosses Interesse; und am lohnendsten ist sicherlich die Bestimmung der freien Energie auf elektrischem Wege, da wir durch diese zugleich Kenntnis von der Umwandlungswärme erhalten. Denn wenn wir die Jonisationswärme eines Grammäquivalentes mit j, die an dasselbe gebundene Elektrizitätsmenge mit ε_0, die absolute Temperatur mit T und die Potentialdifferenz mit π bezeichnen, so ist letztere gegeben durch die Gleichung[3])

$$\pi = \frac{j}{\varepsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT}$$

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie verlangt, dass beim Umwandlungspunkt die Potentialdifferenzen π und Π zweier physikalisch isomerer Metallformen gleich sind; es ergiebt sich daher, wenn wir mit r die Umwandlungswärme bezeichnen:

$$\frac{j}{\varepsilon_0} + T \frac{d\pi}{dT} = \frac{j + r}{\varepsilon_0} + T \frac{d\Pi}{dT}$$

$$r = \varepsilon_0 T \left(\frac{d\pi}{dT} - \frac{d\Pi}{dT}\right)$$

1) Kalischer, B. B. 14, 2747 (1881).

2) Erdmann, J. pr. Ch. 52, 428 (1851).
Fritzsche, Mem. Acad. St. Pétersbourg 1869, Bd. 15. Dinglers polyt. J. 191, 171; 195, 92.
Lehwald, Dinglers polyt. J. 196, 369. Jahresb. 1870, 358.
Oudemans, Jahresb. 1872, 256. Wagners Jahresber. 1873, 206.
Walz, Wagners Jahresb. 1873, 206.
Wiedemann, Wied. Ann. 2, 304 (1877).
Schertel, J. pr. Ch. 14, 322 (1879). Berg- und hüttenmännische Zeitung 1879, 218.
Rammelsberg, Jahresb. 1870, 359. 1880, 331. Sitzungsber. Berl. Akad. 1880, 225.
Markownikoff, J. russ. ph.-ch. Ges. 1881, 358; B. B. 14, 1704 (1881).
Hjelt, Chemiker Zeitung 1892, 1197. Finska Vetensk. Soc. förhandl. 32.
Stockmeier, Verh. d. Ges. Deut. Naturf. u. Ärzte. Nürnberg 1893.

3) Ostwald, Handbuch II, 950 ff.

Die eingeklammerte Differenz der Temperaturkoëffizienten der beiden Elektroden lässt sich als der Winkel, unter welchem die Kurven der Potentialdifferenzen sich schneiden, bestimmen.

Die Messungen der Potentialdifferenzen an fester und flüssiger Metallphase, welche Lash Miller[1]) ausgeführt hat, reichen zur Bestimmung der Schmelzwärme nicht aus. Versuche, welche ich zur Ermittlung von Umwandlungspunkten in ähnlicher Versuchsanordnung anstellte, führten bis jetzt zu keinem befriedigenden Ergebnis. Mancherlei störende Umstände (wie Thermoströme) müssen noch vermieden werden; überhaupt ist die Bestimmung des Umwandlungspunktes weit schwieriger, als die des Schmelzpunktes, da sehr leicht Überhitzung einer Form über jene Temperatur eintritt.

Schertel fand merkliche Potentialdifferenzen zwischen dem sogenannten grauen Zinn, welches bei sehr tiefen Kältegraden entsteht, und der gewöhnlichen Modifikation, und zwar soll in einigen Flüssigkeiten das graue Zinn als Anode, in andern als Kathode fungieren. Dies ist nicht möglich, da ein solches Verhalten zur Konstruktion eines perpetuum mobile führen würde, in ganz analoger Weise, wie es oben beim Schwefel gezeigt worden ist. Die Messungen sind, wie dies damals fast immer geschah, gegen undefinierte Flüssigkeiten (Alkali oder Säuren) ausgeführt worden. Die beobachtete Umkehrung des Spannungsverhältnisses erklärt sich aus diesem Mangel der Messmethode, bei welchem Spuren von Oxyd etc. zu grossen Differenzen Anlass geben können.

Durch die Güte der Herren Professoren Beilstein, Beketow und Hjelt sowie durch das Entgegenkommen des Stadtmagistrates zu Rothenburg a. T. wurde ich in den Besitz genügender Mengen des wertvollen grauen Zinns gesetzt.

Eine Kette, welche aus (—) grauem Zinn, Zinnchlorür, weissem Zinn (+) gebildet war, zeigte folgende Potentialdifferenzen:

T	π	T	π	T	π
— 1	— 0,001	30	+ 0,001	70	0,002
+ 4	— 0,001	40	0,001	80	0,001
10	0,000	50	0,002	90	0,001
20	0,000	60	0,002		

Man sieht hieraus, dass der Unterschied in der freien Energie für beide Formen sehr gering ist. Andere Schlüsse

1) Z. ph. Ch. 10, 459 (1892).

daraus zu ziehen, etwa dass zwischen 10⁰ und 20⁰ der Umwandlungspunkt läge, was allerdings mit den Angaben von Markownikoff und Schertel übereinstimmen könnte, dass im warmen Zimmer die einmal begonnene Umwandlung fortschreitet, im Ätherdampf jedoch rückgängig werde, liegt mir fern. Ich gebe die Zahlen deshalb an, um zu zeigen, dass die von Schertel beobachteten Differenzen nicht auf der Isomerie der Formen beruht haben. Dass etwa das von mir untersuchte graue Zinn nur eine Pseudomorphose sei, kann ich deshalb nicht annehmen, weil es bei höherer Temperatur, z. B. beim Kochen mit Wasser seine Eigenschaften, wie Sprödigkeit und Farbe, wesentlich ändert.

Die Struktur des Zinns soll nach dem Erhitzen auf 200⁰ eine andere sein, als die der gewöhnlichen Modifikation;[1]) um festzustellen, ob es sich hierbei um eine dauernde Umlagerung in eine isomere Form handele, wurde Zinn im Kohlensäurestrom auf 230⁰ (Schmelzpunkt) erhitzt, und dann durch mehrere Stunden hindurch langsam abgekühlt. Um nach der Abkühlung sofort messen zu können, tauchte ich in das geschmolzene Zinn einen langen Platindraht, an welchem die erstarrte Masse herausgezogen und sogleich in $\acute{Sn}Cl_2$-Lösung gebracht wurde. In dieser Weise habe ich die Potentialdifferenz an einer grossen Anzahl solcher Zinnproben bestimmt. Ferner wurden oberhalb 200⁰ gepulvertes Zinn, sowie grosse, aus dem Schmelzfluss erhaltene Zinnkrystalle gemessen. Da nach Rammelsberg[2]) das galvanisch abgeschiedene Zinn auch von dem gewöhnlichen verschieden sein soll, wurde auch dies in den Kreis der Untersuchung gezogen. Rammelsberg hält das galvanische Zinn für verschieden von dem gewöhnlichen, weil es ein kleineres spezifisches Gewicht zeigt und sich ungefähr zehn mal so schnell in Säure löst, als das andere. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist aber bei ihm nur wegen der viel feineren Verteilung, also der grösseren Oberfläche, eine so bedeutende. Ferner erscheinen mir die Zahlen der spezifischen Gewichte viel zu unsicher, um den gezogenen Schluss zu rechtfertigen, denn die Angaben über das sp. G. des galvanisch abgeschiedenen Zinns schwanken zwischen 7,0 bis 7,18; die für gewöhnliches Zinn zwischen 7,23 bis 7,31, je nachdem es aus dem „grauen" durch Erhitzen erhalten oder vorher geschmolzen war, was leicht erklärlich ist.

1) Kalischer, B. B. 15, 702 (1882).

2) Jahresb. 1870, 359. 1880, 331.

Im folgenden sind die Potentialdifferenzen zusammengestellt, welche ich für die verschiedenen Zinnproben gegen die gleiche Zinnchlorürlösung (bei 17°) mit Hilfe einer Normalelektrode bestimmt habe.

Reines stabförmiges Sn	0,075	Graues Sn von Beilstein und Beketow	0,075
Geschmolzenes, langsam abgekühltes Sn	0,076	Graues Sn von Hjelt	0,076
Bei 200° gepulvertes Sn	0,075	Graues Sn von Rothenburg a. T.	0,076.
Grosse Krystalle von Sn	0,076		
Aus $SnCl_2$ elektrolytisch abgeschiedenes Sn	0,075		

Die Modifikation, welche oberhalb 200° stabil ist, würde bei gewöhnlicher Temperatur, also in grosser Entfernung vom Umwandlungspunkt, jedenfalls eine merkliche Differenz gegen das gewöhnliche Zinn zeigen; man darf daher annehmen, dass diese Form sich bereits wieder zurückverwandelt hatte. Der gleiche Schluss ist für das gepulverte, sowie für das grosskrystallisierte Zinn zu ziehen. Das galvanische Zinn ist ebenfalls mit dem gewöhnlichen identisch. Über das graue Zinn lässt sich vorläufig, wie schon erwähnt, höchstens sagen, dass seine freie Energie von der des gewöhnlichen Zinns nicht sonderlich verschieden ist.

VII. Kritik einzelner Fälle von Isomerie.

Durch geeignetes Studium der Dämpfe, Lösungen und Schmelzflüsse können wir nach den früher gegebenen Ausführungen die Zugehörigkeit eines Falles zur physikalischen oder zur chemischen Isomerie mit Sicherheit erkennen. Im folgenden soll eine Anzahl von Beispielen in diesem Sinne untersucht werden, deren Charakter bisher noch nicht richtig erkannt war, oder noch zu Meinungsverschiedenheiten Anlass gegeben hat.

Zunächst ist es notwendig, alle diejenigen Substanzen, bei welchen feste Formen durch Lösen und durch Schmelzen nicht in einander überzuführen sind, deren Verschiedenheit also nicht an den festen Aggregatzustand gebunden ist, unbedingt aus der Reihe der physi-

kalisch isomeren Körper auszuscheiden. Hierher gehören nach den bisherigen Beobachtungen [1]) gewisse Formen des

1. Stilbendichlorid,
2. Bibromfluoren,
3. Isohydrobenzoinbiacetat,
4. Tribenzhydroxylamin,
5. Benzanisbenzhydroxylamin.

Bei den meisten wird es sich um die Bildung geometrisch isomerer Formen handeln.[2]) So entsteht das sich abnorm verhaltende b-Stilbendichlorid durch hohes Erhitzen der gewöhnlichen geschmolzenen Form; es tritt sicherlich eine Umwandlung und ein Gleichgewichtszustand ein, wie zwischen Traubensäure und inaktiver Weinsäure. Besonders interessant würde ein Studium der Erscheinungen am Bibromfluoren sein.

Ferner müssen alle diejenigen Körper, welche im festen Zustand nicht in einander überzuführen sind, sondern dies nur unter Lösungsmitteln thun, aus der Reihe der physikalisch isomeren Formen gestrichen werden. Es giebt keine physikalisch isomeren Körper, „die keine Umwandlung im festen Zustand gestatten"; [3]) die betreffenden Substanzen werden dem Diazoamidobenzol und Amidoazobenzol an die Seite zu stellen sein oder reziprok-isomere Formen, also auf jeden Fall chemisch verschiedene Körper repräsentieren.

Die Isomerie beim Schwefel.

Während wir die rhombische und monokline Schwefelmodifikation unbedingt als physikalisch isomer auffassen müssen, werden sich Gründe dafür zeigen, den amorphen, in CS_2 unlöslichen Schwefel als chemisch isomer zu dem krystallinischen Schwefel — in dem Sinn wie O_3 und O_2 — zu betrachten. Die amorphen Körper stellen, wie wir gesehen haben, unterkühlte Flüssigkeiten dar; der amorphe Schwefel ist jedoch aus der eben geschmolzenen Substanz durch Unterkühlen nicht zu erhalten; vielmehr bedarf es zu seiner Bildung einer Erhitzung des Schmelzflusses auf höhere Temperatur und sehr raschen Abkühlens. Bei jenen Temperaturen treten die bekannten Änderungen des flüssigen Schwefels ein, er wird

1) Aus Lehmanns Mph., sowie aus der Abhandlung über physikalische Isomerie.

2) Dies nimmt auch Wislicenus für das Stilbendichlorid als sicher an. B. B. 28, 2694 (1895).

3) Lehmann, Krystallanalyse 16. (1891). Anm.

dunkelbraun, zähflüssig etc. Bedenken wir, dass die Dampfdichte des Schwefels in der Nähe des Siedepunktes ungefähr die Molekel S_7 bis S_6 angab, dass das Molekulargewicht in Lösungen dagegen die Molekel S_8 anzeigte, so scheint dies darauf hinzudeuten, dass beim Siedepunkt der flüssige Schwefel nicht mehr ausschliesslich die Molekeln S_8 hat; denn es ist eher zu vermuten, dass uns die Dampfdichte in der Nähe des Siedepunkts zu grosse Zahlen giebt, als zu kleine. Es erscheint mir durchaus wahrscheinlich, dass das Zähwerden des geschmolzenen Schwefels durch eine schon bei dieser Temperatur beginnende Dissoziation verursacht wird.

Ob sich Molekulargewichtsbestimmungen an dem amorphen Schwefel werden machen lassen, erscheint mir nach dem Ergebnis der bisherigen Versuche nicht wahrscheinlich, da er in Berührung mit dem geschmolzenen Schwefel sehr schnell eine Umwandlung in krystallisierten Schwefel erleidet. Das Studium der physikalischen Konstanten durch grössere Temperaturintervalle wird die Nichtidentität mit dem geschmolzenen Schwefel und damit den Beweis der chemischen Isomerie erbringen.

Es sei noch bemerkt, dass die sogenannte Unlöslichkeit des amorphen Schwefels (z. B. in CS_2) noch der Aufklärung bedarf; denn da derselbe freiwillig in den leichtlöslichen krystallinischen Schwefel übergeht, muss er leichter löslich als dieser sein, da sonst ein freiwillig verlaufender Naturvorgang mit einer Zunahme der freien Energie verbunden wäre. Ob es sich hier um ein Zeitphänomen oder um Herabsetzung der Löslichkeit — vielleicht dadurch, dass der amorphe Schwefel viel CS_2 löst — handelt, ist zur Zeit nicht zu entscheiden.

In ähnlichem Sinn muss auch die Isomerie am Selen betrachtet werden; auch hier liegt sicherlich chemische Isomerie zwischen gewissen Formen vor, was bereits Rathke[1]) als denkbar bezeichnete.

Die Isomerie beim Phosphor.

Obwohl schon öfters von Forschern die Ansicht ausgesprochen worden ist, dass die Formen des Phosphors (weisser und roter Phosphor) chemisch isomer seien, hat man sich

1) Ann. 152, 188 (1869).

doch vielfach auf den Standpunkt gestellt, diese Isomerie auch als physikalische anzusehen.[1]) Massgebend war dabei oft die Thatsache, dass bisher der Übergang eines Körpers in einen chemisch isomeren im festen Aggregatzustand nicht bekannt geworden ist,[2]) während dies beim Phosphor angenommen werden muss, wenn die Formen chemisch isomer sind. Wir werden sehen, dass auch beim Kohlenstoff eine solche Umwandlung im festen Zustand eintritt, und zwar bei Formen, die wir auch als chemisch isomer betrachten müssen. Da sich ferner die Dampfdichten der beiden Modifikationen gleich zeigten, war man geneigt, die Verschiedenheit als lediglich an den festen Aggregatzustand gebunden zu betrachten. Nun zeigen die beiden Phosphorarten in ihrem chemischen Verhalten z. B. gegen Alkalien derartige Verschiedenheiten, dass man letztere wohl kaum auf verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit physikalisch isomerer Formen zurückführen darf, was mitunter geschieht.

Wenn wir ferner erwägen, dass der weisse Phosphor, falls physikalische Isomerie vorläge, die labile Form repräsentieren müsste, so wäre einmal die Indifferenz desselben im festen Zustand dem roten gegenüber höchst auffällig; noch vielmehr aber müsste man sich darüber verwundern, dass der geschmolzene weisse Phosphor mit rotem berührt, ja hoch erhitzt werden kann, ohne dass Umwandlung eintritt. Zum Beweis führte ich folgenden Versuch aus. Unter Glycerin geschmolzener Phosphor wurde in verschiedenen Dampfbädern bis zu 207° (Nitrobenzol) mit rotem zusammen (im CO_2-strom) 8 Stunden lang erhitzt. Es war nichts von einer Umwandlung wahrzunehmen.

Dass die Dampfdichten sich als gleich erwiesen haben, beruht einfach darauf, dass durch Dissoziation bei höherer Temperatur die Phosphordämpfe gleich geworden sind. Betrachten wir nämlich die Versuche, welche Arktowski[3]) über die Flüchtigkeit des roten Phosphors angestellt hat, so müssen wir zu dem Resultat kommen, dass bei niederer Temperatur die Dämpfe keineswegs identisch sind. Arktowski fand, dass der gewöhnliche käufliche rote Phosphor bei 100° ein Sublimat gab, welches aus weissem und rotem Phosphor bestand. Nachdem das käufliche Material jedoch mehreremale mit CS_2

1) Ostwald, Grundriss 192.
2) Brauns, ch. M. 175.
3) Z. anorg. Ch. 12, 225 (1896).

ausgezogen war, sublimierte dasselbe in roten Krystallen ohne Beimengung von weissem Phosphor. Es ist zu verwundern, dass Arktowski den Schluss, dass der rohe Phosphor weissen enthalten habe, als nicht notwendig hinstellt, indem er darauf hinweist, dass roter Phosphor beim Sublimieren bei 400° auf einer kalten Platte sich als weisser Phosphor niederschlage. Dies rührt lediglich von der Dissoziation bei jener hohen Temperatur her. Für mich sind die Arktowskischen Versuche dafür beweisend, dass bei 100° die Dämpfe der beiden Phosphormodifikationen nicht identisch sind, dass roter und weisser Phosphor also chemisch isomere Formen eines Körpers darstellen.

Einen weiteren Beweis für die chemische Isomerie zwischen rotem und weissem Phosphor erblicke ich in der Thatsache, dass bei dem Durchgang der elektrischen Entladung durch den Dampf des weissen Phosphors roter Phosphor gebildet wird, ähnlich wie beim Durchgang der Elektrizität durch Sauerstoff Ozon entsteht.

Leider scheint kein physikalisches (brauchbares) Lösungsmittel für roten Phosphor zu existieren, das eine Molekulargewichtsbestimmung ermöglichen würde.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass die Formen des Kohlenstoffs auf Grund ihres gänzlich verschiedenen chemischen Charakters auch als chemisch isomer — nicht also physikalisch isomer, was oft geschieht, — betrachtet werden müssen. Solche Differenzen im chemischen Verhalten, wie z. B. zwischen Diamant und Graphit bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln lediglich auf verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit bei physikalisch isomeren Formen zurückführen zu wollen, wie man dies auch beim Phosphor zuweilen thut, erscheint mir nicht zulässig.

Das noch wünschenswerte weitere experimentelle Material für die vorliegende Studie hoffe ich binnen kurzem zu erbringen.

Im folgenden seien die Grundvoraussetzungen, sowie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kurz zusammengefasst.

Auf Grund unserer Kenntniss von der Molekulargrösse flüssiger und fester Körper steht fest, dass der Unterschied zwischen den Aggregatzuständen und ebenso zwischen den physikalisch isomeren Formen nicht auf verschiedener Grösse der Molekeln beruht, sondern energetischer Natur ist.

Das Wesen des krystallisierten Zustandes beruht auf einer gesetzmässigen Orientierung der Molekeln. Diese verschwindet bei dem Schmelzprozess.

Bei physikalisch isomeren Formen sind chemisch und physikalisch völlig identische Molekeln nach verschiedenen Punktsystemen angeordnet. Daher ist die physikalische Isomerie an den festen Aggregatzustand gebunden. Die Dämpfe, Lösungen und Schmelzflüsse physikalisch isomerer Körper sind also identisch.

Die chemische Isomerie beruht auf der Verschiedenheit der chemischen Einzelmolekeln; daher sind chemisch isomere Körper in allen Aggregatzuständen verschieden. Gewisse Substanzen vermögen sich in Schmelzflüssen, Lösungen oder Dämpfen in ein Isomeres umzuwandeln; in manchen Fällen ist die Umwandlung (praktisch) eine vollständige; in anderen dagegen bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus; die beiden Formen stehen alsdann im Verhältnis einer reziproken Isomerie, d. h. sie zeigen die Erscheinung der Tautomerie.

Von zwei festen physikalisch isomeren Formen befindet sich im allgemeinen eine im metastabilen Zustand; nur bei der Umwandlungstemperatur vermögen beide Modifikationen zu koëxistieren; ob dieser Punkt unter gewöhnlichen Bedingungen erreichbar ist, hängt von der gegenseitigen Lage der Dampfdruckkurven der festen und flüssigen Formen ab.

Der Unterschied zwischen den sogenannten „enantiotropen“ und „monotropen“ Körpern ist also kein prinzipieller. Die Darstellung der metastabilen Phase enantiotroper Körper hat durch vorsichtiges Unterkühlen unter den Umwandlungspunkt zu geschehen. Bei monotropen Körpern ist die Bildung aus eben geschmolzener Substanz möglich, sobald keine Spur der stabilen Modifikation anwesend ist und genügend niedere Temperaturen eingehalten werden. Die Bildung metastabiler Formen ist jedoch von vielen, zum Teil nicht erkennbaren Umständen abhängig.

Die amorphen Körper sind unterkühlte Flüssigkeiten mit grosser innerer Reibung. Wir haben also nicht mehr zwischen festem und flüssigem, sondern zwischen krystallisiertem und amorphem Aggregatzustand zu unterscheiden.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass ebenso wie beim Sauerstoff, auch beim Schwefel, Selen und Kohlenstoff chemisch isomere Formen vorhanden sind. Weisser und roter Phosphor sind ohne Zweifel chemisch isomer.

Es ist daher wünschenswert, nicht von allotropen Modifikationen zu sprechen, sondern im einzelnen Fall die Art der Isomerie zu bezeichnen; ebenso erscheint es rätlich, die Bezeichnungen Dimorphie, Polymorphie etc. stets durch den Ausdruck der zutreffenden Isomerieart zu ersetzen.